

核座標微分を用いたエネルギー成分解析法に関する理論的研究

著者	常盤 広明
学位授与機関	Tohoku University
URL	http://hdl.handle.net/10097/54594

博 士 論 文

核座標微分を用いたエネルギー成分
解析法に関する理論的研究

常 盤 広 明

平成 6 年

①

博士論文

核座標微分を用いたエネルギー成分 解析法に関する理論的研究

常盤 広明

平成6年

目次

1 序	4
2 理論	6
2.1 エネルギー成分解析法に関する量子力学的基本定理	6
2.1.1 virial 定理	6
2.1.2 virial 定理の総和について	10
2.1.3 スケールと virial 定理	11
2.1.4 Zero-Virial Path(ZVP)	13
2.1.5 Hellmann-Feynman 定理	15
静電定理 (electrostatic theorem)	17
Virial 定理	18
2.1.6 エネルギー成分に関する Hellmann-Feynman 力	19
2.1.7 Hellmann-Feynman 力とエネルギー成分の核座標微分値との関係	20
2.2 エネルギー成分の核座標微分値の計算法	21
2.2.1 直接微分法 方法 1	21
General SCF Wavefunctions	21
Unrestricted Hartree-Fock SCF Wavefunctions	23
Configuration Interaction Wavefunctions	24
2.2.2 virial 定理による導出法 方法 2	25
3 計算	26
4 結果および考察	27
4.1 エネルギー成分の解析的微分値の検討	27
4.1.1 基底関数依存性	28
4.1.2 Universal Scaling の影響	31

4.1.3	基底関数の微分関数の追加による改良	34
4.1.4	エネルギー成分の核座標微分を用いた化学結合解析	36
4.1.5	実験値との比較: 化学結合の強さの指標	40
4.1.6	4.1 節のまとめ	42
4.2	ZVP 上でのエネルギー成分解析	43
4.2.1	ZVP 上でのエネルギー成分の微分値	43
4.2.2	π 電子系と置換基の共役効果	46
	Vinyl alcohol	46
	Vinylcarbene	50
4.2.3	4.2 節のまとめ	52
4.3	分子内回転障壁における立体障害	53
4.3.1	エタンにおける立体障害	53
4.3.2	メチルアミンにおける立体障害	56
4.3.3	4.3 節のまとめ	59
5	謝辞	60

1 序

最近、コンピュータの性能の向上に伴い、量子化学的計算の方法論は目ざましい発展をとげた。その成果の中心である分子軌道計算の対象範囲は広がり、通常の有機分子はもとより、有機金属化合物、クラスター、結晶などもその範疇にある。さらに、分子軌道計算は、化合物の平衡構造の理論的決定、定量的な反応経路解析、分光スペクトル解析など有益な情報を与える方法として定着した。¹⁾ しかし、それらの多くは、変分原理に基づいて全エネルギーを精密に計算することや種々の物理量の実験値を理論的に再現することを目的としたものであり、化学現象の原因を直接説明するようなものではない。事実、全エネルギーのみを用いたポテンシャルエネルギー曲面解析では、共役現象や芳香族化合物の特異的安定性が何故起こるかという原因を説明することができない。また、ある反応において A, B の 2 つの反応経路があり、経路 A の活性化エネルギーが経路 B よりも低く、それが事実を説明していたとする。しかし、ここで「なぜ経路 A の活性化エネルギーが低くなるのか」という疑問が生ずる。全エネルギーのみを扱うかぎり、この疑問に答えることはできない。

このような問題の解決に有効な方法に、Born-Oppenheimer 断熱近似のもとで系の全エネルギーの構成成分である電子の運動エネルギー $\langle T \rangle$ とポテンシャルエネルギー $\langle V \rangle$ の変化に着目したエネルギー成分解析法がある。²⁻⁹⁾ これらのエネルギーの物理的意味は明確であり、それぞれ、電子の運動範囲および静電的なエネルギーに対応する。特に、このエネルギー成分解析法を用いた Ruedenberg らによる先駆的な研究は、水素分子に対する Heitler-London 型波動関数が virial 定理を満足しないという事実を重視して化学結合の理解を変更させたものである。¹⁰⁻¹³⁾ さらに近年この解析法を応用し、¹⁴⁻¹⁶⁾ Hund 則、¹⁷⁻²¹⁾ Jahn-Teller 効果、²²⁻²³⁾ 芳香族化合物の特異的安定性²⁴⁻²⁵⁾ および置換基の共役効果²⁶⁻²⁷⁾ など多くの化学現象の原因が理論的に解析されている。

しかし、従来のエネルギー成分解析法²⁸⁻³¹⁾ はエネルギー成分の期待値のみを用いるため、ポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの比 $-\langle V \rangle / \langle T \rangle$ (これを virial 比という) が一定である場合には適用ができない。すなわち、反応座標が伸縮変数である反応経路でな

いかぎり解析が不可能であり、系の選択が限定される。³²⁾ 本研究では、エネルギー成分解析法を一般的な反応座標上での解析への拡張と、理論的定量化を目的とした、エネルギー成分の核座標に関する微分値の計算方法を提案する。微分値を用いる方法の利点は、期待値を用いる解析法に比べて、virial 比が一定であるような反応座標系、例えば置換基の回転などの分子内角度座標を反応座標とする反応経路上での解析へ適用範囲を広げることができ、さらに力の概念による説明となるため、化学的直感に近い理解が得られる。

第 2.1 節では、エネルギー成分解析を種々の化学現象の理論的解析に適用する場合、その理論的基礎となる量子力学定理について解説し、実際の計算に用いる近似波動関数の精度とエネルギー成分の微分値との関係について述べる。また、第 2.2 節から第 4.1 節では本研究で提案するエネルギー成分の微分値の 2 つの計算法を対比しながら、その相違について議論する。さらに、第 4.2 節以降では、エネルギー成分解析を virial 比が一定の反応経路上での解析に拡張し、一般的な反応経路上で解析が可能なことを立証する。この応用として、 π 電子系への置換基の共役効果および分子内回転障壁による立体障害のそれぞれの原因を理論的に解析した。

2 理論

2.1 エネルギー成分解析法に関係する量子力学的基本定理

この節では、立体障害や置換基の共役効果などの化学現象の原因の理論的解析に、エネルギー成分解析法を適用するために必要な量子力学的基本定理について述べる。³³⁾

2.1.1 virial 定理

定常状態 Ψ にある系の全エネルギー E は、時間に依存しない Schrödinger 方程式を解いて求められる。

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

ここで、 \mathcal{H} は時間を含まないハミルトニアンである。いま、時間を含まない任意の線形演算子を \hat{A} としたとき、次の積分を計算すると、

$$\int \Psi^* [\mathcal{H}, \hat{A}] \Psi d\tau \quad (2)$$

$$= \int \Psi^* (\mathcal{H}\hat{A} - \hat{A}\mathcal{H}) \Psi d\tau = \int \Psi^* \mathcal{H}\hat{A}\Psi d\tau - E \int \Psi^* \hat{A}\Psi d\tau \quad (3)$$

ここで、 $[\]$ は、交換子である。 \mathcal{H} のエルミート性から、

$$\langle \Psi | \mathcal{H} | \hat{A}\Psi \rangle = \langle \hat{A}\Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle^* \quad (4)$$

であるから、式 (1) と式 (4) を用いると、

$$\int \Psi^* [\mathcal{H}, \hat{A}] \Psi d\tau = E \int (\hat{A}\Psi) \Psi^* d\tau - E \int \Psi^* \hat{A}\Psi d\tau = 0 \quad (5)$$

となる。このように線形演算子とハミルトニアン \mathcal{H} との交換関係から得られる式を Hyper-virial 定理という。³⁴⁾

一般に線型演算子 \hat{A} と \mathcal{H} との交換子積分は \mathcal{H} のエルミート性を用いると \mathcal{H} の正確な固有関数 Ψ ($\mathcal{H}\Psi = E\Psi$) に対しては式 (5) が成立する。そこでこの \hat{A} として、特に次の virial 演算子

$$\hat{A} = \sum_i q_i p_i = -i\hbar \sum_i q_i \frac{\partial}{\partial p_i} \quad (6)$$

を考える。ここで、和は系が n 個の粒子からなる場合、 $3n$ 個のデカルト座標に関してとるものとする。また、 q_i は粒子のデカルト座標、 p_i は q_i に対応する共役線形モーメントである。

Hamiltonian \mathcal{H} とこの virial 演算子の交換関係を求めると、

$$\begin{aligned} \left[\mathcal{H}, \sum_i q_i p_i \right] &= \sum_i [\mathcal{H}, \hat{q}_i \hat{p}_i] = \sum_i \hat{q}_i [\mathcal{H}, \hat{p}_i] + \sum_i [\mathcal{H}, \hat{q}_i] \hat{p}_i \\ &= -i\hbar \sum_i q_i \frac{\partial \hat{V}}{\partial q_i} - i\hbar \sum_i \frac{1}{m_i} \hat{p}_i^2 = -i\hbar \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} - 2i\hbar \hat{T} \end{aligned} \quad (7)$$

ここで、 \hat{T}, \hat{V} は系の運動エネルギーおよびポテンシャルエネルギー演算子である。

したがって、式 (5) は、

$$\left\langle \Psi \left| \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right| \Psi \right\rangle = 2 \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle \quad (8)$$

となる。ここで物理量 B の量子力学的平均値を $\langle B \rangle$ で表わすことにする。

$$2 \langle T \rangle = \left\langle \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \right\rangle \quad (9)$$

V がデカルト座標で表されており n 次の同次関数であるときは、Euler の定理より、

$$\sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} = nV \quad (10)$$

であるため、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーとの間に

$$2 \langle T \rangle = n \langle V \rangle \quad (11)$$

の関係が成立する。これが量子力学的 virial 定理の一般形である。

次に Born-Oppenheimer 近似が成立すると仮定し、分子系を考える。³⁵⁻³⁷⁾ 分子の波動関数は次のように表される。

$$\Psi = \Psi_{el}(q_i, R_a) \Psi(R_a) \quad (12)$$

ここで、 q_i, R_a はそれぞれ電子および核の座標を示す。この電子の波動関数 Ψ_{el} は以下の電子についての Schrödinger 方程式を解いて求められる。

$$\mathcal{H}_{el} \Psi_{el}(q_i; R_a) = E_{el}(R_a) \Psi_{el}(q_i; R_a) \quad (13)$$

ここで, E_{el} は電子エネルギーであり,

$$\mathcal{H}_{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el} \quad (14)$$

である. $\hat{T}_{el}, \hat{V}_{el}$ はそれぞれ電子の運動エネルギーおよびポテンシャルエネルギー演算子である.

いま, 系を電子の定常状態 Ψ_{el} にあるとし, 式の \mathcal{H} と Ψ に el の添字をつけて, Ψ_{el} の変数を電子座標 q_i (R_a は核座標パラメーター) とすると, 電子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギー演算子に関する virial 定理として次式を得る.

$$\left\langle \Psi_{el} \left| \sum_i q_i \frac{\partial V_{el}}{\partial q_i} \right| \Psi_{el} \right\rangle = 2 \langle \Psi_{el} | T_{el} | \Psi_{el} \rangle \quad (15)$$

ここで V_{el} は電子座標と核座標の両方の関数であり, 電子座標と核座標の同次関数の次数は -1 であるから, Euler の定理より

$$\sum_i q_i \frac{\partial V_{el}}{\partial q_i} + \sum_a R_a \frac{\partial V_{el}}{\partial R_a} = -V_{el} \quad (16)$$

となる. したがって,

$$2 \langle \Psi_{el} | T_{el} | \Psi_{el} \rangle = - \langle \Psi_{el} | V_{el} | \Psi_{el} \rangle - \left\langle \Psi_{el} \left| \sum_a R_a \frac{\partial V_{el}}{\partial R_a} \right| \Psi_{el} \right\rangle \quad (17)$$

である. さらに右辺第二項において, 核座標 R_a は電子座標に関する積分に対しては定数であるから,

$$\left\langle \Psi_{el} \left| \sum_a R_a \frac{\partial V_{el}}{\partial R_a} \right| \Psi_{el} \right\rangle = \sum_a R_a \int \Psi_{el}^* \frac{\partial V_{el}}{\partial R_a} \Psi_{el} d\tau_{el} \quad (18)$$

$$2 \langle T_{el} \rangle + \langle V_{el} \rangle + \sum_a R_a \left\langle \Psi_{el} \left| \frac{\partial V_{el}}{\partial R_a} \right| \Psi_{el} \right\rangle = 0 \quad (19)$$

ここで, Hellmann-Feynman の定理より

$$\left\langle \Psi_{el} \left| \sum_a R_a \frac{\partial V_{el}}{\partial R_a} \right| \Psi_{el} \right\rangle = \frac{\partial E_{el}}{\partial R_a} \quad (20)$$

であるから, 次のように書き直すことができる.

$$2 \langle \Psi_{el} | \hat{T}_{el} | \Psi_{el} \rangle + \langle \Psi_{el} | \hat{V}_{el} | \Psi_{el} \rangle + \sum_a R_a \frac{\partial E_{el}}{\partial R_a} = 0 \quad (21)$$

以上の導出過程から、 $\langle [\mathcal{H}, \sum q_i p_i] \rangle$ なる交換子積分が 0 となり、かつ Hellmann-Feynman の定理を満足するような波動関数の場合に、分子系の電子の virial 定理 (21) が成立することが理解される。

以上の議論では次式の核間反発、

$$V_{NN} = \sum_{a,b} \frac{Z_a Z_b}{r} \quad (22)$$

を考慮しなかった。ポテンシャルエネルギーを

$$V = V_{el} + V_{NN} \quad (23)$$

とし、核間反発をポテンシャルエネルギーに含む場合を考え、Schrödinger 方程式を書き直すと、

$$(\hat{T}_{el} + \hat{V}) \Psi_{el} = U_{(R_a)} \Psi_{el} \quad (24)$$

$$U_{(R_a)} = E_{el} + V_{NN} \quad (25)$$

$U_{(R_a)}$ は核の運動のポテンシャルエネルギー関数である。式 (21) の V_{el} と E_{el} に V_{NN} を加える。

$$-\int \Psi_{el}^* (\hat{V}_{el} + V_{NN}) \Psi_{el} d\tau_{el} - \sum_a R_a \frac{\partial U}{\partial R_a} = -\langle \Psi_{el} | \hat{V}_{el} | \Psi \rangle - V_{NN} - \sum_a R_a \frac{\partial E_{el}}{\partial R_a} - \sum_a R_a \frac{\partial V_{NN}}{\partial R_a} \quad (26)$$

ここで、 V_{NN} は次数 -1 の核のデカルト座標の同次関数であるから、Euler の定理より、

$$\sum_a R_a \frac{\partial V_{NN}}{\partial R_a} = -V_{NN} \quad (27)$$

であるから、式 (26) は

$$-\langle \Psi_{el} | \hat{V}_{el} + V_{NN} | \Psi \rangle - \sum_a R_a \frac{\partial U}{\partial R_a} = -\langle \Psi_{el} | \hat{V}_{el} | \Psi_{el} \rangle - \sum_a R_a \frac{\partial E_{el}}{\partial R_a} \quad (28)$$

となる。式 (28) を式 (21) に代入する。

$$2\langle \Psi_{el} | \hat{T}_{el} | \Psi_{el} \rangle = -\langle \Psi_{el} | \hat{V}_{el} + V_{NN} | \Psi \rangle - \sum_a R_a \frac{\partial U}{\partial R_a} \quad (29)$$

したがって,

$$2 \langle T_{el} \rangle = - \langle V \rangle - \sum_a R_a \frac{\partial U}{\partial R_a} \quad (30)$$

となり, 結局, 式 (21) と同形となり分子系の電子の virial 定理は核間反発の有無にかかわらず, その形式は変わらない.

2.1.2 virial 定理の総和について

この節以降では分子系の電子の virial 定理を取り扱い, Born-Oppenheimer 近似のもとで E, V は核間反発を含むものとする.

分子系の電子の virial 定理は, Slater によって初めて導出され,³⁸⁾ Parr と Brown によって多原子分子系に拡張された.³⁹⁾

$$2 \langle T \rangle + \langle V \rangle + \sum_{\mu}^n Q_{\mu} \frac{\partial E}{\partial Q_{\mu}} = 0 \quad (31)$$

ここで, 式 (31) の第三項 (virial 項) の n 個の総和は $N(N-1)/2$ 個の核間距離 $\{D\}$ に置き換えられる. ここで $\{Q\}$ は N 個の核のデカルト座標を表し, $n = 3N$ である.

$$\sum_{\mu}^n Q_{\mu} \frac{\partial E}{\partial Q_{\mu}} = \sum_{\mu'}^{N(N-1)/2} D_{\mu'} \frac{\partial E}{\partial D_{\mu'}} \quad (32)$$

さらに, Nelander は分子系の分子内座標を用いることにより, この総和は結合距離 $\{R_{\alpha}\}$ の総和となり, 角度座標系 $\{\Theta\}$ には無関係であることを示した.⁴⁰⁾

$$2 \langle T(R_{\alpha}, \Theta) \rangle + \langle V(R_{\alpha}, \Theta) \rangle + \sum_{\alpha} R_{\alpha} \frac{\partial E(R_{\alpha}, \Theta)}{\partial R_{\alpha}} = 0 \quad (33)$$

ただし, Nelander の導出は正確な波動関数 (Ψ が \mathcal{H} の固有関数) の場合においてのもので, Parr と Brown の場合とは異なり数学的に等価な式変形ではないことに注意する必要がある.⁴¹⁾

Ψ が正確な波動関数でない場合には, 用いる分子内座標に対し, 適切なスケールを行い, virial 項を結合距離の総和だけに縮小できる. すなわち, 分子内座標のとりかたに任意性はあるが, 分子内座標に少なくとも 1 つの結合距離を含むとき, 分子を構成するすべての原

子の空間位置を一意的に決定できる。したがって、その分子内座標系に対してスケールを行えば、総和の数を少なくすることが可能である。

このスケールと virial 定理の成立の関係については次節で詳しく述べる。

2.1.3 スケールと virial 定理

2.1.1節で述べたように、一般的に virial 定理は正確な波動関数において成立する定理である。ここでは、virial 定理を満足する近似関数の形と特徴について議論する。

波動関数の変数である電子座標 r_i 、および核座標 R_a の係数とする新たな変分パラメーター η (universal scale factor) を導入し、この η もエネルギー E に関する変分条件 ($\partial E / \partial \eta = 0$) によって決定する。この操作は変分空間を LCAO 係数だけでなく、 η も含めて拡張することに対応し、universal scaling と呼ばれる。この scale factor は Heitler-London 型の波動関数を改良するために Wang および Rosen⁴²⁻⁴³⁾ によって Slater Exponent の係数として導入されたものと同じである。Löwdin はこの操作によって virial 定理が満足されることを示した。⁴⁴⁾

いま、試行関数を Ψ_1 とし、この試行関数に対して、 η を導入する。

$$\Psi_\rho = \eta^{3/2} \Psi_1(\eta R_1, \eta R_2, \dots, \eta R_N; \rho) \quad (34)$$

ここで、

$$\rho = \eta R \quad (35)$$

このとき、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの期待値は次式で与えられる。

$$\langle T(\eta, R) \rangle = \eta^2 \langle T(1, \rho) \rangle \quad (36)$$

$$\langle V(\eta, R) \rangle = \eta \langle V(1, \rho) \rangle \quad (37)$$

$\{R\}$ を固定して、 η を変化させたときの全エネルギーは、

$$E(\eta, R) = \eta^2 \langle T(1, \eta R) \rangle + \eta \langle V(1, \eta R) \rangle \quad (38)$$

であるから、全エネルギーに対して η が最適化されているとすると、

$$\frac{\partial E(\eta, R)}{\partial \eta} = 2\eta \langle T(1, \eta R) \rangle + \langle V(1, \eta R) \rangle + \eta^2 \sum R \langle T_\rho(1, \eta R) \rangle + \eta \sum R \langle V_\rho(1, \eta R) \rangle = 0 \quad (39)$$

ここで、 $\langle T_\rho \rangle, \langle V_\rho \rangle$ はそれぞれ $\langle T(1, \rho) \rangle, \langle V(1, \rho) \rangle$ の ρ に関する微分を表している。試行関数が正確な解であったと仮定すると、変分原理から $\eta = 1, R = \rho$ であるから、

$$2 \langle T \rangle + \langle V \rangle + \sum R \frac{\partial E}{\partial R} = 0 \quad (40)$$

となって、virial 定理が満足される。

試行関数が正確な解でない場合は、virial 定理は満足されない。この場合、 $\rho = \eta R$ を式 (39) に代入して、 ρ を基本的なパラメーターと考え、式 (39) を η について解くと、

$$\eta = - \frac{\langle V(1, \rho) \rangle + \rho \langle V_\rho(1, \rho) \rangle}{2 \langle T(1, \rho) \rangle + \rho \langle T_\rho(1, \rho) \rangle} \quad (41)$$

となり、 η が ρ の関数として与えられる。このとき、分子内座標 R は ρ の関数であるとみなすと、 R と η は独立であり、式 (38) を考慮すると、

$$\frac{dE(\eta, R)}{dR} = \frac{\partial E(\eta, R)}{\partial R} + \frac{\partial E(\eta, R)}{\partial \eta} \frac{d\eta}{dR} = \frac{\partial E(\eta, R)}{\partial R} \quad (42)$$

$$= \eta^3 \langle T_\rho(1, \eta R) \rangle + \eta^2 \langle V_\rho(1, \eta R) \rangle \quad (43)$$

となる。一方、式 (39) の両辺に η を掛け、

$$2\eta^2 \langle T(1, \eta R) \rangle + \eta \langle V(1, \eta R) \rangle + \sum R \{ \eta^3 \langle T_\rho(1, \eta R) \rangle + \eta^2 \langle V_\rho(1, \eta R) \rangle \} = 0 \quad (44)$$

これに、式 (43) を代入すると、

$$2 \langle T(\eta, R) \rangle + \langle V(\eta, R) \rangle + \sum R \frac{\partial E(\eta, R)}{\partial R} = 0 \quad (45)$$

となる。これは、式 (41) で η と R が関連づけられるようにスケールされた波動関数は自動的に virial 定理を満足することを示す。したがって、式 (41) を満たす η を見つければ、近似的試行関数を virial 定理を満足するように改良することができる。

実際の ab-initio 計算では、この universal scale factor η は、LCAO 近似の基底関数として用いられている Gauss 型関数に対して、

$$g_s(\alpha, r) = N \exp \left\{ \eta \left(-\alpha |r - R_a|^2 \right) \right\} \quad (46)$$

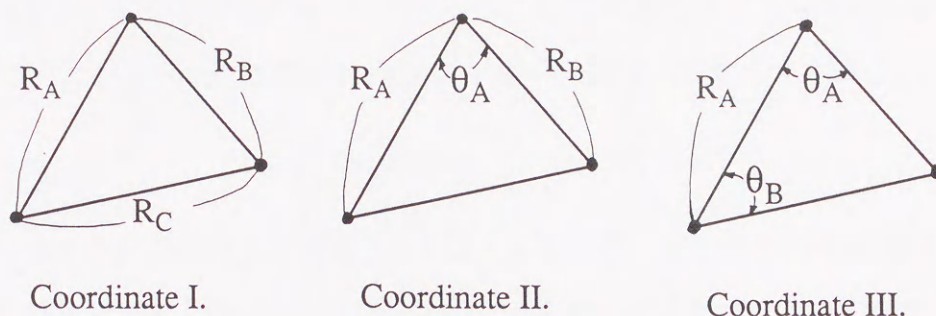
のように Gaussian Exponent の係数として導入される。ここでは、特に s-type の Gaussian 関数を例としてあげた。また、double zeta 型基底のように異なる exponent を持つ基底関数に対しても分子内で同一の η の値が用いられる。ただし、多原子分子系の場合には、核座標にも η が掛かるので Geometry の最適化をする場合は、 $\partial E / \partial R_a = 0$ と $\partial E / \partial \eta = 0$ を同時に満たす必要がある。⁴⁵⁾

2.1.4 Zero-Virial Path(ZVP)

化学結合の生成、切断を伴う化学反応を理論的に解析する場合、電子構造の変化を源始系から生成系への反応経路上で追跡するエネルギーポテンシャル曲面解析がよく行われ、IRC(Intrinsic Reaction Coordinate),⁴⁶⁾ Steepest Descent Path, Minimum Energy Path などの反応経路が提案されている。⁴⁷⁻⁵⁰⁾ しかし、 $\langle T \rangle$, $\langle V \rangle$ の変化量の比が一定であるような、すなわち、分子系の電子の virial 定理を常に満足するような反応経路があり、この反応経路上ではエネルギー成分解析ができない。このような反応経路の一つに Zero-Virial Path(ZVP)⁵¹⁻⁵⁵⁾ がある。

本研究では、エネルギー成分解析法の一般化を目的とするため、ZVP 上での解析法を考える。この反応経路の存在をしめすため、2.1.2 節で述べた virial 定理における分子内座標の選択の任意性について、三原子分子系を例に説明する。

分子内座標は、以下の3通りがある。



Scheme 1 三原子分子の場合の分子内座標

1. Coordinate I. は分子内座標として、原子間距離を3つとったもので、分子内座標が原子間座標に一致しているため、総和の数を減らすことはできない。
2. Coordinate II. は1つだけ結合角を含む分子内座標であり、この場合にはスケールによって、

$$2 \langle T(sR_A, sR_B, \theta_A) \rangle + \langle V(sR_A, sR_B, \theta_A) \rangle + \sum_{\alpha}^{A \text{ and } B} R_{\alpha} \frac{\partial E}{\partial R_{\alpha}} = 0 \quad (47)$$

となり、角度座標 θ_A に関する項を消去することができる。

3. Coordinate III. は2つの結合角を含むため、virial 項は R_A に対する項のみとなる。

$$2 \langle T(s'R_A, \theta_A, \theta_B) \rangle + \langle V(s'R_A, \theta_A, \theta_B) \rangle + R_A \frac{\partial E}{\partial R_A} = 0 \quad (48)$$

ただし、このときの scale factor s' は Coordinate II の s とは異なり、 $\langle T \rangle, \langle V \rangle$ の値も座標系の相違から同一の geometry であっても、異なる値を与える。⁵⁶⁻⁵⁸⁾

以上を一般化すれば、 $3N - 6$ 個の自由度を持つ N 原子分子系の virial 定理は、与えられた分子内座標についてスケールされている場合、次のようになる。

$$2 \langle T(sR, \Theta) \rangle + \langle V(sR, \Theta) \rangle + \sum_{\alpha}^l R_{\alpha} \frac{\partial E}{\partial R_{\alpha}} = 0 \quad (49)$$

$$R = \{R_1, R_2, \dots, R_\ell\}, \Theta = \{\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_m\}, \ell + m = 3N - 6 (\ell > 1, m > 0)$$

ただし，分子内座標は ℓ 個の結合距離， m 個の結合角およびねじれ角からなり，少なくとも結合距離を 1 つ含むものとする．したがって，この m 個のうち 1 つを反応座標にとって，他の ℓ 個の $\{R\}$ と $(m-1)$ 個の $\{\Theta\}$ を全エネルギーに対して最適化すれば，

$$2 \langle T(sR, \Theta) \rangle + \langle V(sR, \Theta) \rangle = 0 \quad (50)$$

の関係をすべての反応経路上で満足させることができる．すなわち，virial 項を常にゼロに保った反応経路である Zero Virial Path (ZVP) を定義することができる．この ZVP 上では原子系と同様にいつも全エネルギー E とエネルギー成分 $\langle T \rangle, \langle V \rangle$ の比が一定である．

2.1.5 Hellmann-Feynman 定理

摂動パラメーター λ を含むハミルトニアン \mathcal{H} によって記述される量子力学系を考えると，一般化 Hellmann-Feynman 定理⁵⁹⁻⁶⁰⁾ は次式で与えられる．

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle H \rangle = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle \quad (51)$$

この証明は，ハミルトニアンのエルミート性によって与えられる．次式で表される全エネルギー

$$E = \langle H \rangle = \int \Psi^* H \Psi d\tau \quad (52)$$

を λ で微分することによって，

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial \lambda} H \Psi d\tau + \int \Psi^* \frac{\partial H}{\partial \lambda} \Psi d\tau + \int \Psi^* H \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} d\tau \quad (53)$$

となる．ここで，第三項は \mathcal{H} のエルミート性より，

$$\int \Psi^* H \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} d\tau = \int \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} H^* \Psi^* d\tau$$

であり，さらに Ψ が正確な波動関数 (\mathcal{H} の固有関数) であれば， $H\Psi = E\Psi$ および $H^*\Psi^* = E\Psi^*$ であるから，

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle + E \left[\int \frac{\partial \Psi^*}{\partial \lambda} \Psi d\tau + \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda} d\tau \right]$$

$$\begin{aligned}
&= \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle + E \frac{\partial}{\partial \lambda} \left[\int \Psi^* \Psi d\tau \right] \\
&= \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle
\end{aligned} \tag{54}$$

ここで、 Ψ が規格化されていることを用いた。この式 (54) の右辺を Hellmann-Feynman 力という。

式 (51) はパラメーター λ の変化に伴う力の量子力学的計算が、見掛け上古典的な形式で行うことができることを示す。

ここで、

(a) 通常多くの目的に対して良い結果を与える近似関数でも、この定理に対しては不十分な結果を与える。

(b) Hellmann-Feynman 定理の導出では、座標系の選択に対しては依存性のない形で議論されているため、Hellmann-Feynman 定理の結論は \mathcal{H} と Ψ を記述する座標系を変えることにより異なる形式を与えるという点に留意する必要がある。

(a) の例として、LCAO 近似波動関数によって計算された Hellmann-Feynman 力では満足する結合を与えないことがあげられる。一方、HF 波動関数は、Fock 演算子の正確な固有関数であるため、Hellmann-Feynman の定理を満たすことが知られている。⁶¹⁻⁶²⁾ 近似波動関数に対する一般的な Hellmann-Feynman の定理の成立条件は、Hall によって詳しく調べられている。⁶³⁾

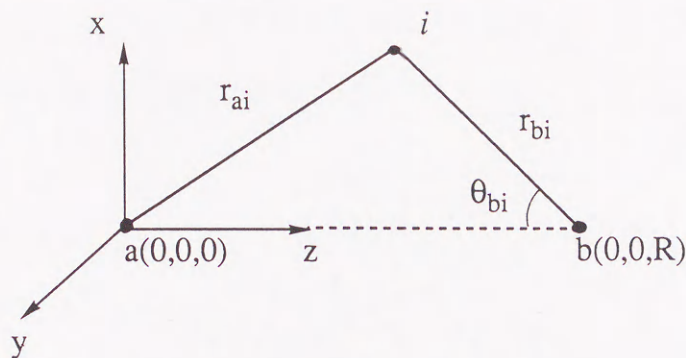
(b) の性質により、式 (51) を 2 原子分子系に適用し、座標系の取り方の違いにより、2 つの有用な定理（静電定理および virial 定理）が導かれる。⁶⁴⁻⁶⁵⁾

核の運動エネルギーを無視すると、2 原子分子のハミルトニアンは次のように書かれる。

$$\mathcal{H} = \hat{T} + \hat{V} = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \left\{ \sum_i \left(\frac{Z_a}{r_{ai}} + \frac{Z_b}{r_{bi}} \right) - \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{Z_a Z_b}{R} \right\} \tag{55}$$

R は核 a, b 間の距離で、これをパラメーターにとる。

静電定理 (electrostatic theorem) 直行座標の原点を核 a 上に, z 軸は核 b の方向にとる.



Scheme 2 二原子分子に対する座標

\mathcal{H} の中で R に依存するのは r_{bi} と R 自身だけであって, 式はこの場合

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dR} &= \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial R} \right\rangle = \left\langle \frac{Z_b}{r_{bi}^2} \frac{\partial r_{bi}}{\partial R} - \frac{Z_a Z_b}{R^2} \right\rangle \\ &= \left\{ \left\langle \sum_i \frac{Z_b \cos \theta_{bi}}{r_{bi}^2} \right\rangle - \frac{Z_a Z_b}{R^2} \right\} \end{aligned} \quad (56)$$

となる. θ_{bi} は電子 i から核 b に向かうベクトルが z 軸となす角である. この式の右辺第一項を電子の密度関数を含む積分で表すと, 式 (56) は

$$\frac{dE}{dR} = Z_b \left\{ \int \frac{\rho \cos \theta_b}{r_{bi}^2} dx dy dz - \frac{Z_a}{R^2} \right\} \quad (57)$$

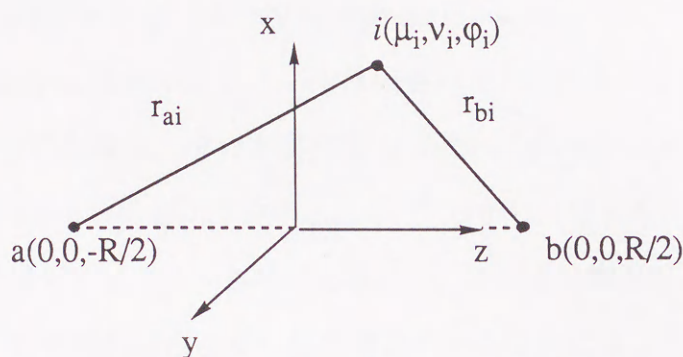
となり, 分子軸方向に核 b に働く力は, 電子の密度分布 ρ と核 a の点電荷 $Z_a e$ から古典的静電気学によって求めることができることを示す. 核 a に働く力も同様に考えることができる.

この定理によれば, 分子の平衡核配置, 核振動の力の定数, 化学反応等の核変位が伴う問題に対して, 通常行われるエネルギー的な考察とは別に, 核に働く力という観点からの考察が可能であり, 見通しのよい結論が得られる.

Virial 定理 次に, \mathcal{H} と Ψ が核 a, b の位置を焦点とする楕円座標 (μ, ν, φ) で表される場合を考える.

$$\mu_i = (r_{ai} + r_{bi})/R, \quad \nu_i = (r_{ai} - r_{bi})/R \quad (58)$$

φ_i は xz 面から測った角度である.



Scheme 3 二原子分子に対する楕円座標

この座標系では運動エネルギー演算子 \hat{T} およびポテンシャル演算子 \hat{V} は,

$$\hat{T} = \frac{1}{R^2} \mathcal{T}, \quad \hat{V} = \frac{1}{R} \mathcal{V} \quad (59)$$

形を有し, 演算子はともに電子の楕円座標と微分演算子だけを含み, R に無関係である. したがって,

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial R} = -\frac{2}{R^3} \mathcal{T} - \frac{1}{R^2} \mathcal{V} = -\frac{1}{R} (2\hat{T} + \hat{V}) \quad (60)$$

が得られ, 式 (51) は次式のように書くことができる.

$$\frac{dE}{dR} = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial R} \right\rangle = -\frac{1}{R} \{2\langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V} \rangle\} \quad (61)$$

すなわち,

$$2\langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V} \rangle + R \frac{dE}{dR} = 0 \quad (62)$$

となり, 2 原子分子に対する virial 定理を得る.

2.1.6 エネルギー成分に関する Hellmann-Feynman 力

Hellmann-Feynman 力 (静電力) の直感性と単純性は、多様な化学現象を力の解析の観点から整理し体系化するのに有効である。⁶⁶⁻⁷¹⁾ しかし、Hellmann-Feynman 力は普通に量子化学で用いられている波動関数では誤差が大きく、算出の困難な量であると考えられてきた。その理由は、第 2.1.5 節でみたように、正確な波動関数や完全に変分的な波動関数では消える $\partial\Psi/\partial R$ を含む項 (この項を wavefunction force⁷²⁾ という) が残ることに起因する。この項は energy gradient 法によって算出される。⁷³⁾ 結局、分子系での全エネルギーの微分である force の計算は、その本質である Hellmann-Feynman 力ではなく、ほとんどこの wavefunction force の計算についやされる。⁷⁴⁾ しかし、全エネルギーに関し、この項は正しい波動関数ではゼロになるべき項であるため、この項に物理的な意味があるものではない。したがって、力の解析の観点から化学現象をみる場合には、この項が安定にゼロになる方法を用いるのが望ましい。⁶⁹⁻⁷¹⁾

以上の議論は全エネルギーの核座標 (Hellmann-Feynman 力) についてのものである。

次に電子の運動エネルギーを核座標に関して微分する場合について議論する。電子の運動エネルギーの期待値を核座標で微分すると、

$$\begin{aligned}\frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R} &= \frac{\partial}{\partial R} \int \Psi^* \hat{T} \Psi d\tau = \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial R} \hat{T} \Psi d\tau + \int \Psi^* \frac{\partial \hat{T}}{\partial R} \Psi d\tau + \int \Psi^* \hat{T} \frac{\partial \Psi}{\partial R} d\tau \\ &= \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial R} \hat{T} \Psi d\tau + \int \Psi^* \hat{T} \frac{\partial \Psi}{\partial R} d\tau\end{aligned}\quad (63)$$

ここで、電子の運動エネルギー演算子 \hat{T} はあらわに核座標を含まないことより、 $\langle \partial \hat{T} / \partial R \rangle = 0$ である。重要な点は \mathcal{H} に対して正確な固有関数であっても、全エネルギーの場合とは異なり、全エネルギーの変分によって求めた波動関数は \hat{T} の固有関数とはならない。したがって、 $\partial\Psi/\partial R$ を含む \hat{T} に関する wavefunction force の項は消えない。

全く同様の議論がポテンシャルエネルギーの場合にもあてはまる。つまり、エネルギー成分の核座標微分を用いる解析では、期待値の変化量の決定は wavefunction force によって決まり、あえて Hellmann-Feynman 力を使う解析法の場合のように wavefunction force を消すような波動関数を用いる必要はなく、従来の量子化学計算で用いられている精度のものを使って解析することができる。

2.1.7 Hellmann-Feynman 力とエネルギー成分の核座標微分値との関係

前節で述べたように、静電定理より分子中の原子核に働く力は、電子密度と核との引力および核間反発の2つの静電的な力で表されることがわかる。そこで、この電子密度と核との引力とエネルギー成分の核座標微分値との関係について考察する。

全エネルギーは、運動エネルギー ($\langle T \rangle$)、電子核引力ポテンシャルエネルギー ($\langle V_{eN} \rangle$)、二電子反発エネルギー ($\langle V_{ee} \rangle$) および核間反発 (V_{NN}) の総和である。

$$E = \langle T \rangle + \langle V_{eN} \rangle + \langle V_{ee} \rangle + V_{NN} \quad (64)$$

これを、核座標で微分すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial R} &= \frac{\partial}{\partial R} (\langle T \rangle + \langle V_{eN} \rangle + \langle V_{ee} \rangle + V_{NN}) \\ &= \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R} + \frac{\partial \langle V_{eN} \rangle}{\partial R} + \frac{\partial \langle V_{ee} \rangle}{\partial R} + \frac{\partial V_{NN}}{\partial R} \end{aligned} \quad (65)$$

ここで重要なことは、 \hat{T} および \hat{V}_{ee} はあらわに核座標を含んでいないが、前節で述べたようにそれらは \mathcal{H} の固有値ではないため、wavefunction force が残り、 $\partial \langle T \rangle / \partial R$ と $\partial \langle V_{ee} \rangle / \partial R$ の項は消えない。

一方、Hellmann-Feynman 定理は、

$$\frac{\partial E}{\partial R} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial R} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial V_{eN}}{\partial R} \right\rangle + \frac{\partial V_{NN}}{\partial R} \quad (66)$$

である。これらの式 (65) と式 (66) が等価であるから、

$$\left\langle \frac{\partial V_{eN}}{\partial R} \right\rangle = \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R} + \frac{\partial \langle V_{eN} \rangle}{\partial R} + \frac{\partial \langle V_{ee} \rangle}{\partial R} \quad (67)$$

したがって、静電定理における電子密度と核との引力を表す項は、エネルギー成分解析では基本的に運動エネルギー、電子核引力ポテンシャルエネルギー、電子間反発ポテンシャルエネルギーのそれぞれの核座標微分の総和となっている。すなわち、エネルギー成分の核座標微分値を用いることにより、静電定理を用いる解析よりも、より基本的項からの解析を行うことができる。

2.2 エネルギー成分の核座標微分値の計算法

2.2.1 直接微分法 方法 1

General SCF Wavefunctions 全エネルギー E は general self-consistent field(SCF) 波動関数の場合、電子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和で表される。

$$E = \langle T \rangle + \langle V \rangle \quad (68)$$

これらのエネルギー成分は、全エネルギー E の変分によって求められる波動関数に対するそれぞれ演算子 \hat{T} および \hat{V} の期待値として求められる。

$$\langle T \rangle = 2 \sum_i^{\text{occ}} f_i T_{ii} \quad (69)$$

$$\langle V \rangle = 2 \sum_i^{\text{occ}} f_i V_{ii} + \sum_{i,j}^{\text{occ}} \{ \alpha_{ij} (ii|jj) + \beta_{ij} (ij|ij) \} + V_{NN} \quad (70)$$

ここで、 f_i は軌道占有数で doubly occupied orbital のとき 1 である。また、 α_{ij} および β_{ij} はそれぞれクーロンおよび交換 coupling constant である。 T_{ii} , V_{ii} , $(ii|jj)$, V_{NN} はそれぞれ、MO 基底での電子の運動エネルギー、1 電子コアポテンシャルエネルギー、2 電子反発エネルギー積分、および核間反発エネルギーである。これらの行列要素は AO-MO 変換によって求められる。

$\langle T \rangle$ と $\langle V \rangle$ を核座標の 1 つ R_a で直接微分すると、

$$\frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R_a} = 2 \sum_i^{\text{occ}} f_i T_{ii}^a + 4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{all}} f_i U_{ji}^a T_{ij} \quad (71)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial R_a} = & 2 \sum_i^{\text{occ}} f_i V_{ii}^a + \sum_{i,j}^{\text{occ}} \{ \alpha_{ij} (ii|jj)^a + \beta_{ij} (ij|ij)^a \} \\ & + 4 \sum_i^{\text{occ}} \sum_j^{\text{all}} f_i U_{ji}^a V_{ij} + 4 \sum_{i,k}^{\text{occ}} \sum_j^{\text{all}} U_{ji}^a \{ \alpha_{ik} (ij|kk) + \beta_{ik} (ik|jk) \} + \frac{\partial V_{NN}}{\partial R_a} \end{aligned} \quad (72)$$

ここで、 T_{ij}^a , V_{ij}^a , および $(ij|ij)^a$ は次式で定義される。

$$T_{ij}^a = \sum_{r,s} C_{ri}^* C_{sj} \frac{\partial T_{rs}}{\partial R_a} \quad (73)$$

$$V_{ij}^a = \sum_{r,s} C_{ri}^* C_{sj} \frac{\partial V_{rs}}{\partial R_a} \quad (74)$$

$$(ij|ij)^a = \sum_{r,s} \sum_{t,u} C_{ri}^* C_{sj} C_{ti}^* C_{uj} \frac{\partial}{\partial R_a} (rs|tu) \quad (75)$$

C_{ri} は r 番目の原子軌道 (AO) の i 番目の MO 係数, T_{rs} , V_{rs} , および $(rs|tu)$ はそれぞれ AO 基底での電子の運動エネルギー, 1 電子コアポテンシャルエネルギー, 2 電子反発エネルギー積分である.

行列要素 U_{ji}^a は,

$$\frac{\partial C_{ri}}{\partial R_a} = \sum_j^{\text{all}} U_{ji}^a C_{rj} \quad (76)$$

で定義される.⁷⁵⁾ "all" はすべての occupied と virtual 軌道での和をとることを意味する. ここで, 重要なことは, 電子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの核座標微分は一次微分にもかかわらず, 全エネルギーの一次微分には含まれない U_{ji}^a を含むという点である. 全エネルギーの一次微分を求める場合は, 軌道の規格直交性のもとで Hartree-Fock 方程式を核座標で微分した式を用いることで, この項を消去できる.⁷²⁾ しかし, 運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの微分値の場合には, それらが波動関数の固有値とはならないため, この項を消去することはできない. この行列要素 U_{ji}^a は核座標に関する 1 次の coupled perturbed Hartree-Fock (CPHF) 方程式を解くことによって求められる.⁷⁶⁻⁷⁷⁾

Unrestricted Hartree-Fock SCF Wavefunctions UHF 波動関数は変分的意味において単一の行列式による波動関数であり, α と β スピンに対応する軌道は空間的に同一である必要がない (制限がない軌道である).⁷⁸⁾ UHF 法では, α と β スピン軌道に対する Fock 行列要素は異なった MO 基底によって与えられる.

$$\langle T \rangle = \sum_i^{\alpha \text{ occ}} T_{ii}^{\alpha} + \sum_i^{\beta \text{ occ}} T_{ii}^{\beta} \quad (77)$$

$$\begin{aligned} \langle V \rangle = & \sum_i^{\alpha \text{ occ}} V_{ii}^{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{\alpha \text{ occ}} \{(ii|jj) - (ij|ij)\} + \sum_i^{\beta \text{ occ}} V_{ii}^{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{\beta \text{ occ}} \{(ii|jj) - (ij|ij)\} \\ & + \sum_i^{\alpha \text{ occ}} \sum_j^{\beta \text{ occ}} (ii|jj) + V_{NN} \end{aligned} \quad (78)$$

これを核座標 R_a で微分する.

$$\frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R_a} = \sum_i^{\alpha \text{ occ}} T_{ii}^{\alpha a} + 2 \sum_i^{\alpha \text{ occ}} \sum_j^{\text{all}} U_{ji}^{\alpha a} T_{ij}^{\alpha} + \sum_i^{\beta \text{ occ}} T_{ii}^{\beta a} + 2 \sum_i^{\beta \text{ occ}} \sum_j^{\text{all}} U_{ji}^{\beta a} T_{ij}^{\beta} \quad (79)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial R_a} = & \sum_i^{\alpha \text{ occ}} V_{ii}^{\alpha a} + 2 \sum_i^{\alpha \text{ occ}} \sum_j^{\text{all}} U_{ji}^{\alpha a} V_{ij}^{\alpha} + \sum_i^{\beta \text{ occ}} V_{ii}^{\beta a} + 2 \sum_i^{\beta \text{ occ}} \sum_j^{\text{all}} U_{ji}^{\beta a} V_{ij}^{\beta} \\ & + 2 \sum_{i,k}^{\alpha \text{ occ}} \sum_j^{\alpha \text{ all}} U_{ji}^{\alpha a} \{(ij|kk) - (ik|jk)\} + 2 \sum_{i,k}^{\beta \text{ occ}} \sum_j^{\beta \text{ all}} U_{ji}^{\beta a} \{(ij|kk) - (ik|jk)\} \\ & + 2 \sum_i^{\alpha \text{ occ}} \sum_k^{\beta \text{ occ}} \sum_j^{\alpha \text{ all}} (ij|kk) U_{ji}^{\alpha a} + 2 \sum_i^{\beta \text{ occ}} \sum_k^{\alpha \text{ occ}} \sum_j^{\beta \text{ all}} (ij|kk) U_{ji}^{\beta a} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{\alpha \text{ occ}} \{(ii|jj)^a - (ij|ij)^a\} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{\beta \text{ occ}} \{(ii|jj)^a - (ij|ij)^a\} \\ & + \sum_i^{\alpha \text{ occ}} \sum_j^{\beta \text{ occ}} (ii|jj)^a + \frac{\partial V_{NN}}{\partial R_a} \end{aligned} \quad (80)$$

Configuration Interaction Wavefunctions CI 波動関数による全エネルギーは次式で表される.

$$E_{CI} = \langle T_{CI} \rangle + \langle V_{CI} \rangle = \sum_{ij} \gamma_{ij} (T_{ij} + V_{ij}) + \sum_{ijkl} \Gamma_{ijkl} (ij|kl) + V_{NN} \quad (81)$$

ここで, γ_{ij} と Γ_{ijkl} は一電子および二電子の電子密度行列の要素である. それらは, 電子配置 I, J によって決まる coupling 定数 γ_{ij}^{IJ} および Γ_{ijkl}^{IJKL} から次式で求められる.

$$\gamma_{ij} = \sum_{IJ} C_I C_J \gamma_{ij}^{IJ} \quad (82)$$

$$\Gamma_{ijkl} = \sum_{IJ} C_I C_J \Gamma_{ijkl}^{IJKL} \quad (83)$$

ここで, C_I は I 番目の電子配置の CI 係数である.

運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの期待値はそれぞれ次のように与えられる.

$$\langle T_{CI} \rangle = \sum_{ij} \gamma_{ij} T_{ij} \quad (84)$$

$$\langle V_{CI} \rangle = \sum_{ij} \gamma_{ij} V_{ij} + \sum_{ijkl} \Gamma_{ijkl} (ij|kl) + V_{NN} \quad (85)$$

これらを, 核座標の 1 つ R_a で, 微分すると

$$\frac{\partial \langle T_{CI} \rangle}{\partial R_a} = 2 \sum_{ij} \sum_{IJ} \frac{\partial C_I}{\partial R_a} C_J \gamma_{ij}^{IJ} T_{ij} + \sum_{ij} \gamma_{ij} \left\{ T_{ij}^a + 2 \sum_m U_{mi}^a T_{mj} \right\} \quad (86)$$

$$\frac{\partial \langle V_{CI} \rangle}{\partial R_a} = 2 \sum_{ij} \sum_{IJ} \frac{\partial C_I}{\partial R_a} C_J \left\{ \gamma_{ij}^{IJ} V_{ij} + \sum_{kl} \Gamma_{ijkl}^{IJKL} (ij|kl) \right\} + \frac{\partial V_{NN}}{\partial R_a} \quad (87)$$

$$+ \sum_{ij} \gamma_{ij} \left\{ V_{ij}^a + 2 \sum_m U_{mi}^a V_{mj} \right\} + \sum_{ijkl} \Gamma_{ijkl} \left\{ (ij|kl)^a + 4 \sum_m U_{mi}^a (mj|kl) \right\} \quad (88)$$

となる. この式には CI 係数の核座標に関する微分が含まれ, CI 波動関数の全エネルギーの二次微分を求めるときに必要な coupled perturbed configuration interaction (CPCI) 方程式を解いて求められるものである.

CPCI 方程式については, 理論式の導出はすでになされているが,⁷⁹⁾ 実際にそれを解くためには多大なコンピュータメモリーとディスクスペースを必要とし, 現在でも実用的な解法が確立されていないため,⁸⁰⁾ 多原子分子系に対する CI 波動関数のエネルギー成分の微分値を求めることは困難である.

2.2.2 virial 定理による導出法 方法 2

分子系に対する電子の virial 定理に $E = \langle T \rangle + \langle V \rangle$ を代入し,

$$\langle T \rangle = -E - \sum_a R_a \frac{\partial E}{\partial R_a} \quad (89)$$

$$\langle V \rangle = 2E + \sum_a R_a \frac{\partial E}{\partial R_a} \quad (90)$$

これらを核座標の 1 つ R_b で微分すると,

$$\frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R_b} = -2 \frac{\partial E}{\partial R_b} - \sum_a R_a \frac{\partial^2 E}{\partial R_a \partial R_b} \quad (91)$$

$$\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial R_b} = 3 \frac{\partial E}{\partial R_b} + \sum_a R_a \frac{\partial^2 E}{\partial R_a \partial R_b} \quad (92)$$

ここで, $\partial^2 E / \partial R_a \partial R_b$ は全エネルギーの核座標に関する 2 次微分 Hessian 行列の要素である. この方法では波動関数のタイプに無関係にエネルギー成分の核座標微分値は全エネルギーの 1 次および 2 次微分値のみからエネルギー成分の微分値を求めることができる. しかし, この方法は virial 定理が成立している場合でないと正しい値を与えない.

ここで, 方法 1 と方法 2 の相違について簡単にふれておく. 前節でみたように分子系に対する電子の virial 定理は virial 演算子とハミルトニアンとの交換関係から, Hellmann-Feynman 定理を用いて導かれる. この誘導では波動関数がハミルトニアン of の正確な波動関数であることを仮定しているため, 実際に用いられる linear-combination-of-atomic-orbitals(LCAO)-SCF 近似波動関数はハミルトニアン of の正確な固有関数ではないことから virial 定理を満足しない. したがって, スケールされていない近似波動関数を用いた場合にはこれら 2 つの方法から得られるエネルギー成分の微分値には差が生ずる. この差は用いた波動関数に対する $\langle T \rangle$ および $\langle V \rangle$ の精度を示していると考えられる.

これら 2 つ方法を用いた実際の計算結果の比較については, 次章の結果と考察で述べる.

3 計算

計算は、星薬科大学情報科学研究室において IBM Power station RS-6000/550, 静岡理工科大学情報センターにおいて CONVEX C3-J, 分子科学研究所計算機センターにおいて日立 HITAC M-680H, S-820, をそれぞれ用いて行った。

分子軌道プログラムは主に、米国 Carnegie-Mellon 大学の Pople らによって開発された Gaussian シリーズ⁸¹⁾ を用いた。Gaussian シリーズプログラムは ab-initio 計算のための連結形式プログラムの集合体である。本研究では、Gaussian86, 88, 90, 92 を用いた。また、一部の計算には North Dakota 版の GAMESS⁸²⁾ も使用した。

エネルギー成分の核座標微分を求めるルーチンは、Gaussian 中の赤外吸収強度を計算するルーチンを参考にして作成し、新たなリンクとして Gaussian に組み込んで使用した。

4 結果および考察

4.1 エネルギー成分の解析的微分値の検討

電子相関を考慮しない多電子系の波動関数を求める場合、通常、基礎方程式として、Hartree-Fock-Roothaan(HFR) 方程式が用いられる。この HFR 方程式は、HF 波動関数に対する近似関数を、各原子中心の原子軌道関数で展開し、その展開係数を変分パラメーターとして、全エネルギーを変分条件より求めるものである。また、その解を LCAO-SCF 波動関数(単に LCAO 波動関数)と呼ぶ。

LCAO 波動関数は、分子がいくつかの原子から構成されているという化学の基本的な考え方を反映するため、その化学的描像がつかみ易く、現在、HF 波動関数の近似関数として最も広く用いられている。しかし、LCAO 波動関数は通常の展開のオーダーでは理論の章で述べたように、Hellmann-Feynman 定理、virial 定理等の量子力学の基本的定理を満足しない。(一方、Schrödinger 方程式を満たす正確な多電子波動関数はもちろん、完全な変分関数である HF 波動関数もこの両方の定理を満足する。)

LCAO 波動関数の場合には、virial 定理から導かれた $\partial \langle T \rangle / \partial R, \partial \langle V \rangle / \partial R$ の計算値と、期待値 $\langle T \rangle, \langle V \rangle$ の直接微分から CPHF 方程式を用いて計算された値とが一致しないことが生ずる。この値の差は量子力学的基本定理の Hellmann-Feynman 定理、virial 定理に対する近似関数の誤差が原因であるため、virial 定理、Hellmann-Feynman 定理を満足するようにこの $\partial \langle T \rangle / \partial R, \partial \langle V \rangle / \partial R$ の差を改良することは、近似波動関数およびエネルギー成分の微分値の本質的な改良に対応する。

本節では LCAO 波動関数の精度が改良されるのに従って、エネルギー成分の微分値がどのように変化するのかを解析した。

4.1.1 基底関数依存性

はじめに、用いる基底関数系の精度の向上に伴うエネルギー成分の微分値の変化について考察する。

Table I に、方法 1 と方法 2 で算出した水素分子の平衡構造における運動エネルギーおよびポテンシャルエネルギーの分子間距離に関する微分値を示した。平衡構造では 2 つの核に働く力がないため、運動エネルギーの微分値とポテンシャルエネルギーの微分値は異符号で等しい値となっているので、運動エネルギーの微分値のみを示した。

基底関数は STO-3G,⁸³⁾ MINI-1,⁸⁴⁾ 4-31G,⁸⁵⁾ D95**,⁸⁶⁻⁸⁸⁾ 6-311G**,⁸⁹⁾ (10s) および (10s,3p,2d,1f) を用いた。ここで、(10s) は Duijneveldt,⁹⁰⁾ の 10 個の s-type の primitive Gaussian からなる基底系を表す。また、(10s,3p,2d,1f) はこの (10s) に Dunning⁹¹⁾ によって最適化された (3p,2d,1f) 分極関数を加えたものである。3d および 4f 関数は、3s および 4p 成分を含まない純粋な 3d および 4f 関数を用いた。

Table I より基底関数が最小基底から拡張基底に改良されるのに伴い、virial 比は 2 に近づき、全エネルギーが低下することがわかる。これはよく知られている原子基底関数を拡大し LCAO 係数の変分空間を大きくすると、波動関数の精度が向上することに対応する。この傾向は virial 比よりも、全エネルギーに顕著にみられる。(10s,3p,2d,1f) 基底を用いた計算では、virial 比も 2.00004 とほぼ満足な値を与える。

Table I の最後の欄の Δ_{12} は方法 1 および方法 2 から算出されたエネルギー成分の微分値間の差を示す。これらの差は近似波動関数が virial 定理と Hellmann-Feynman 定理を満足しないことに起因し、virial 定理を満たす波動関数の場合はゼロになるものである。

ほぼ Hartree-Fock 限界の全エネルギーを与える (10s,3p,2d,1f) 基底の Δ_{12} が 10^{-4} au. のオーダーであることは、完全な変分関数である HF 解では Δ_{12} はゼロになることを示唆する。つまり、LCAO 近似において、展開項を増やし、よく変分された原始基底系は HF 限界に近づくにつれて、virial 定理、Hellmann-Feynman 定理を満たすことが理解される。また、HF 解ではその極限として $\partial \langle T \rangle / \partial R$ の値が方法 1 と方法 2 で完全に一致すると考えられる。

Table I 水素分子の平衡構造における運動エネルギーの解析的微分値

Basis Set	Total Energy (a.u.)	Virial Ratio	Equilibrium Distance(Bohr)	Hellmann-Feynman Force(hartree/Bohr)	$\partial\langle T \rangle / \partial R$ (hartree/Bohr) Δ_{12}^{\S}	
					方法 1	方法 2
STO-3G	-1.117506	1.92477	1.34592	-0.0798	-0.14183	-0.77112 0.62929
MINI-1	-1.122073	2.00400	1.39219	-0.0741	-0.13589	-0.71829 0.58240
4-31G	-1.126828	1.99252	1.37942	-0.0818	-0.53680	-0.56785 0.03105
Dunning(D95**) [2s,1p]	-1.131241	1.99283	1.38500	-0.0105	-0.52611	-0.57285 0.04674
6-311G**	-1.132491	2.00416	1.38986	-0.0150	-0.54622	-0.55945 0.01323
Duijneveldt (10s)	-1.128590	2.00012	1.38331	-0.0769	-0.55285	-0.55370 0.00085
Duijneveldt (10s,3p,2d,1f)	-1.133640	2.00004	1.38631	-0.0026	-0.55498	-0.55546 0.00048

$\S \Delta_{12} = \partial\langle T \rangle / \partial R$ (方法 1) - $\partial\langle T \rangle / \partial R$ (方法 2)

一方, 最小基底 STO-3G の場合の Δ_{12} は 0.629 と非常に大きく, 運動エネルギーの微分値は 4.5 倍の開きがあるが, valence double-zeta もしくは double-zeta 基底になるとこの差は著しく改良される. STO-3G 基底において Δ_{12} が大きいのは最小基底のかたい性質のためである. また興味深いことは, 分極関数の付加は全エネルギーや Hellmann-Feynman 力は改良するが, エネルギー成分の微分値にはあまり効果がないことである. これは, 加える分極関数の exponent が系に対して最適化されていないためであると思われる.

基底関数のレベルをさらにあげていくと, $\partial \langle T \rangle / \partial R$ の差, virial 比ともそれに従って向上するのが判る. 特に, 原始基底系は分極関数を加えていない場合でも, 運動エネルギーの微分値が非常によく一致する. このことは, $\partial \langle T \rangle / \partial R$ が $\partial^2 E / \partial R_a \partial R_b$ という Hessian から計算される量であるため, 電子相関を考慮しない波動関数では基底系を拡張しても力の定数は改良されないことに対応する.

結局, エネルギー成分の微分値は, LCAO 係数の変分空間の広さ (変分パラメーターの数) に依存することが判った. 実際の分子系の計算には, このように大きな基底系は利用できないことが多い. しかし, 4-31G, D95 などの virial 比の比較的よい値を示す valence double-zeta もしくは double-zeta レベルの基底系を用いれば, 通常のエネルギー成分解析の目的では, 十分であると考えられる.

次に, より正確な波動関数として, post Hartree-Fock 波動関数の場合を考える. 幸い, 水素分子は 2 電子系であるため, 1 電子および 2 電子励起を考慮した single and double configuration interaction (SD-CI) が full-CI 波動関数となる. そこで, post Hartree-Fock 波動関数の場合のエネルギー成分の微分値を, (10s, 3p, 2d, 1f) 基底系での full-CI 波動関数に対して求めた. Table I からこの基底系による RHF 計算はほぼ HF 限界を与えたので, この基底系の full-CI はほぼ正確な波動関数になると考えられる. 結果として平衡結合距離 1.40152 Bohr で, 全エネルギー -1.174002 au. に対して $\partial \langle T \rangle / \partial R = -\partial \langle V \rangle / \partial R = -0.51646$ (hartree/Bohr) を得た. この場合, Δ_{12} は計算誤差範囲内でゼロである. ここで, エネルギー成分の微分値の計算に必要な, CI 係数の核間距離に関する微分は数値微分を用いて求めた.

以上の結果から, 完全な変分関数で virial 定理を満たすものは Δ_{12} がゼロとなることが実

際を示されたので、方法 1 と方法 2 との差 Δ_{12} は、エネルギー成分の微分値の精度の指標になるものと考えられる。

4.1.2 Universal Scaling の影響

通常の量子化学計算では、scale factor を核座標と無関係に 1 に固定した近似 LCAO-SCF 波動関数を用いられる。この場合、HF 限界を与える波動関数を用いない限り、virial 定理を満足せず、 Δ_{12} の値はゼロとはならない。しかし、試行関数に新たな変分パラメーター η を導入し、universal scaling をすることによって、近似波動関数を virial 定理を満足させるように改良することができる。したがって、universal scaling によって、エネルギー成分の微分値がどのように改良されるかを検討することは重要な問題である。本節ではスケールされた波動関数に対してエネルギー成分の微分値を求める方法を導出し、エネルギー成分の微分値の改良について議論する。

変分パラメーターとして universal scale factor η を含む場合、全エネルギーは偏分パラメーターに関する汎関数として次式で表される。

$$E = W(\mathbf{C}(\mathbf{R}), \eta(\mathbf{R}), \mathbf{R}) \quad (93)$$

ここで、 \mathbf{C} と \mathbf{R} はそれぞれ LCAO 係数と摂動パラメーターすなわち核の座標を表す。

変分条件の下で、 $\partial W / \partial C = 0$ および $\partial W / \partial \eta = 0$ であるから、式を直接微分すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial R_a} &= \frac{\partial W}{\partial R_a} + \sum_{r,i} \frac{\partial W}{\partial C_{ri}} \frac{\partial C_{ri}}{\partial R_a} + \frac{\partial W}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial R_a} \\ &= \frac{\partial W}{\partial R_a} \end{aligned} \quad (94)$$

となる。すなわち、全エネルギーの微分を求めるには、スケールされた波動関数の場合でも、 $\partial C / \partial R_a$ と $\partial \eta / \partial R_a$ 項の計算を必要としない。

同様に、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの微分を求めると、

$$\frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R_a} = \left[\frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R_a} \right]_0 + \sum_{r,i} \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial C_{ri}} \frac{\partial C_{ri}}{\partial R_a} + \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial R_a} \quad (95)$$

$$\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial R_a} = \left[\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial R_a} \right]_0 + \sum_{r,i} \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial C_{ri}} \frac{\partial C_{ri}}{\partial R_a} + \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial R_a} \quad (96)$$

ここで, $\left[\frac{\partial\langle T\rangle}{\partial R_a}\right]_0$ および $\left[\frac{\partial\langle V\rangle}{\partial R_a}\right]_0$ は scale factor を定数として運動エネルギーおよびポテンシャルエネルギーを核座標微分したものである. 全エネルギーの場合とは異なり, $\partial C/\partial R_a$ および $\partial\eta/\partial R_a$ を含む項が残る. したがって, スケールされた波動関数のエネルギー成分の微分値を求めるには, エネルギー LCAO 係数の核座標微分だけではなく, scale factor の核座標微分も必要となる.

スケールされた波動関数に対してエネルギー成分の微分を算出する式を, AO 基底を使って RHF 波動関数の場合書き直すと,

$$\frac{\partial\langle T\rangle}{\partial R_a} = \sum_{r,s} P_{rs} \frac{\partial T_{rs}}{\partial R_a} + \sum_{r,s} \frac{\partial P_{rs}}{\partial R_a} T_{rs} + \frac{1}{\eta} \left\{ 2\langle T\rangle + \sum_b R_b \left[\frac{\partial\langle T\rangle}{\partial R_b} \right]_0 \right\} \frac{\partial\eta}{\partial R_a} \quad (97)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial\langle V\rangle}{\partial R_a} &= \sum_{r,s} P_{rs} \left(\frac{\partial V_{rs}}{\partial R_a} + \frac{1}{2} \sum_{t,u} P_{tu} \frac{\partial}{\partial R_a} \left\{ (rs|tu) - \frac{1}{2}(rt|su) \right\} \right) \\ &+ \sum_{r,s} \frac{\partial V_{rs}}{\partial R_a} \left(V_{rs} + \sum_{t,u} P_{tu} \left\{ (rs|tu) - \frac{1}{2}(rt|su) \right\} \right) + \frac{\partial V_{nuc}}{\partial R_a} \\ &+ \frac{1}{\eta} \left\{ \langle V\rangle + \sum_b R_b \left[\frac{\partial\langle V\rangle}{\partial R_b} \right]_0 \right\} \frac{\partial\eta}{\partial R_a} \end{aligned} \quad (98)$$

を得る. ここで, 古賀によってすでに与えられている $\partial\langle T\rangle/\partial\eta$ および $\partial\langle V\rangle/\partial\eta$ の計算式⁴⁵⁾ を使った. また, P_{rs} はスピン軌道密度行列の要素である. 本研究では, $\partial\eta/\partial R_a$ は数値微分によって求めた.

同様に scale factor が分子間距離に依存する場合, 方法 2 の Hessian 行列は次のようになる.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial R_a \partial R_b} &= \left[\frac{\partial^2 E}{\partial R_a \partial R_b} \right]_0 + \frac{\partial^2 E}{\partial \eta^2} \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial R_a^2} + 2 \frac{\partial^2 \eta}{\partial R_a \partial R_b} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial R_b^2} \right) \\ &+ \frac{\partial^2 E}{\partial R_a \partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial R_b} + \frac{\partial^2 E}{\partial R_b \partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial R_a} \end{aligned} \quad (99)$$

ここで, scale factor の 2 次微分項は, 解析的計算が困難なので本研究では数値微分で求めた.

Table II 水素分子の平衡構造における運動エネルギーの解析的微分値に対する
Universal Scalingの効果

Basis Set	Total energy (a.u.)	$\langle T \rangle$ Kinetic	$\langle V \rangle$ Potential	Scale Factor	Equilibrium Distance(Bohr)	Hellmann-Feynman Force(hartree/Bohr)	$\Delta \langle T \rangle / \Delta R$ Difference		$\partial \langle T \rangle / \partial R$ (hartree/Bohr)	Δ_{12}
							方法 1	方法 2		
STO-3G	-1.117506	1.120847	-2.325978	1.24	1.34592	-0.0798		-0.14183	-0.77112	0.62929
	-1.119240	1.119239	-2.238479	1.192705	1.38947	-0.0792	-0.55087	-0.55085	-0.55077	-0.00008
MINI-1	-1.122073	1.117600	-2.239673	1.188	1.39219	-0.0741		-0.13589	-0.71829	0.58240
	-1.122078	1.122077	-2.244155	1.190416	1.38990	-0.0740	-0.55568	-0.55544	-0.55550	0.00006

$$\Delta_{12} = \partial\langle T \rangle / \partial R \text{ (方法 1)} - \partial\langle T \rangle / \partial R \text{ (方法 2)}$$

STO-3G と MINI-1 最小基底を用いた水素分子の平衡構造での運動エネルギーの微分値をスケールした場合としない場合についての結果を Table II に示す. Table II 中の Δ_{12}' を比較すると, 最小基底にもかかわらず, universal scaling によって著しくエネルギー成分の値が改良され, virial 定理を満足することが判る. また, この場合, 方法 1 および方法 2 から計算された微分値の差はほぼゼロとなる. したがって, universal scaling はエネルギー成分の期待値だけでなく, それらの微分値も改良することが判る. しかし, スケールは Hellmann-Feynman 力は改良しない. さらに, スケールされた波動関数では, エネルギー成分の差分 $\Delta\langle T \rangle / \Delta R_a$ とエネルギー成分の解析的微分値はほぼ等しい値を与える. このスケールされた最小基底での波動関数の微分値は拡張基底系の結果に近い値となる.

4.1.3 基底関数の微分関数の追加による改良

第 2.1 節で述べたように, 一般的に Hellmann-Feynman の定理は, 正確な波動関数および HF 解のような完全な変分関数に関して成立する. λ を摂動的パラメーターとするときの Hellmann-Feynman 定理を考える.

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle \quad (100)$$

LCAO-SCF 近似波動関数の場合には, AO 誤差 $\partial \chi_r / \partial \lambda$ に起因する全エネルギーに関する wavefunction force 項の存在のために, この定理は成立しない.⁹²⁻⁹³⁾ 特に λ が核座標である場合, 全エネルギーの核座標に関する微分が Hellmann-Feynman 力 (式の右辺) と等しくはならない. λ が核座標と scale factor の場合, この AO 誤差を消去するために, あらかじめ基底関数に AO の微分項 $\{\partial \chi_r / \partial \lambda, \partial^2 \chi_r / \partial \lambda^2, \dots\}$ を加える方法が提案されており,^{69,94)} それぞれ全エネルギーの微分値が改良されることが示されている. すなわち, s-type の Gaussian 関数は同一の exponent を持つ sp-type の Gaussian 関数にして, p-type の Gaussian 関数は spd-type にするという方法である. この一次微分関数を加えた基底系を family basis set と呼ぶ.

この方法をエネルギー成分の微分値に応用するために, STO-3G 基底系を用いて水素分子の平衡構造での運動エネルギーの核座標微分値の計算を行った. 元の基底関数 (parent basis

set と呼ぶ) に対して, 種々の AO の微分を加えた基底系を用いて計算した結果を Table III に示す.

Table III 基底関数にその微分関数を付加した場合の水素分子の運動エネルギーの微分値の変化

Basis Set	Total Energy (a.u.)	virial ratio	Equilibrium Distance(Bohr)	Hellmann-Feynman Force(hartree/Bohr)	$\partial\langle T \rangle / \partial R$ (hartree/Bohr)		Δ_{12}^{\S}
					方法 1	方法 2	
STO-3G	-1.117506	1.92477	1.34592	-0.0798	-0.14183	-0.77112	0.62929
STO-3G + p-type (family set)	-1.121655	1.91311	1.33840	-0.0032	-0.18216	-0.77964	0.59748
STO-3G + p-type + d-type(5d) (without 3s)	-1.121826	1.91841	1.34098	-0.0046	-0.20741	-0.76542	0.55801
STO-3G + p-type + d-type(6d) (with 3s)	-1.123732	1.98742	1.37960	-0.0016	-0.52701	-0.59219	0.06518

$$\Delta_{12}^{\S} = \partial\langle T \rangle / \partial R \text{ (方法 1)} - \partial\langle T \rangle / \partial R \text{ (方法 2)}$$

p-type の AO を加えた family set を用いた計算では, Hellmann-Feynman 力は改良するものの, エネルギー成分の微分値の差 Δ_{12} はほとんど変化しない.

1s-type の Gaussian 型関数を scale factor に関して微分すると 3s Gaussian 型関数を得る.⁹⁴⁻⁹⁵⁾

$$\frac{\partial}{\partial \eta} [\exp \{-\alpha(\eta r)^2\}] \simeq (x^2 + y^2 + z^2) \exp \{-\alpha(\eta r)^2\} = r^2 \exp \{-\alpha(\eta r)^2\} \quad (101)$$

このことから, 3s 軌道成分を含む 6d-type の基底関数を加えることが, エネルギー成分の微分値の改良に有効であるが, p-type もしくは 5d-type の基底関数を加えることは, あまり有効でないと考えられる. これらのことは Table III によく示されており, 6d-type の基底関数を加えた基底系のみが, 小さい Δ_{12} の値を与えている.

これらの結果は, 全エネルギーの微分値の改良に有効であった family set の方法をエネルギー成分の微分値に拡張したものである. しかし, 全エネルギーの場合とは異なり, 2 階次数の高い方位量子数を持った基底系を加える必要があるため, p, d 軌道を持った原子を含む分子系の計算には多くの計算時間を必要とするという困難がある.

4.1.4 エネルギー成分の核座標微分を用いた化学結合解析

化学結合解析をはじめとした基本的な化学現象の原因を理論的に解析することは, エネルギー成分解析法の主な目的の 1 つである.

エネルギー成分解析の最初の例である水素分子および水素分子イオンに対する Ruedenberg の化学結合解析¹⁰⁻¹³⁾ の概要は次の通りである: 水素原子が無遠くから互いに接近し, 水素原子間の化学結合の生成する過程を考える. まず初めに, 5Bohr 以上のような長い原子間距離では, 電子の運動エネルギーが減少する. これは電子の運動範囲の拡大に相当し, 電子座標に関する波動関数の勾配の減少をもたらす. それに引き続いて, しだいに原子間距離が短くなっていくと, 電子分布が結合軸方向に変形し, 結局, ポテンシャルエネルギーの低下を引き起こす. 逆にこの電子分布の変形は電子の運動範囲を制限し, 運動エネルギーを増加させる. 最終的にはこの運動エネルギーの増加分とポテンシャルエネルギーの低下分がつりあって平衡構造に落ちつく. すなわち, 系の安定化の原因は原子間距離に依存し,

どちらのエネルギー成分が全エネルギーを安定化させているのかは、原子間距離によって異なる。

そこで、本研究ではこの水素分子および水素分子イオンにおける化学結合解析に対して、水素原子間距離を変数としたエネルギー成分の微分値を用いた理論解析を行い、これらの結果をそれぞれ Tables IV および V に示した。

Table IV H_2^+ イオンのエネルギー成分
の解析的微分値

H --- H ⁺ (Bohr)	Total Energy (a.u.)	$\partial\langle T \rangle / \partial R$	$\partial\langle V \rangle / \partial R$	$\partial E / \partial R$
		(hartree/Bohr)		
1.0	-0.44928	-0.60500	0.08035	-0.52465
Opt.(1.0495)	-0.60117	-0.20389	0.20389	0.0
2.0	-0.60116	-0.20042	0.20222	0.00181
3.0	-0.57304	-0.06865	0.10662	0.03797
4.0	-0.53987	-0.00861	0.03486	0.02625
5.0	-0.51999	0.01470	-0.00023	0.01447
6.0	-0.50934	0.01746	-0.01001	0.00745
7.0	-0.50405	0.01239	-0.00885	0.00354
8.0	-0.50162	0.00704	-0.00547	0.00157

All calculations have been carried out at the UHF/6-311G** level.

Table V H_2 分子のエネルギー成分
の解析的微分値

H --- H (Bohr)	Total Energy (a.u.)	$\partial\langle T \rangle / \partial R$ (hartree/Bohr)	$\partial\langle V \rangle / \partial R$ (hartree/Bohr)	$\partial E / \partial R$
1.0	-1.08266	-0.85838	0.53142	-0.32696
Opt.(1.3900)	-1.13249	-0.54622	0.54622	0.0
2.0	-1.09056	-0.27996	0.38271	0.10275
3.0	-0.98731	-0.09491	0.18825	0.09334
4.0	-0.90902	-0.01917	0.08319	0.06403
5.0	-0.85633	0.01156	0.03121	0.04277
6.0	-0.82116	0.02030	0.00821	0.02851
7.0	-0.79772	0.01940	-0.00038	0.01902
8.0	-0.78202	0.01468	-0.00186	0.01282

All calculations have been carried out at the UHF/6-311G** level.

どちらの系でも原子間距離が 7Bohr 以上のときは、 $\partial\langle T \rangle / \partial R_a$ と $\partial\langle V \rangle / \partial R_a$ の符号がそれぞれ正および負である。これは、結合生成の初期段階における系の安定化の原因は運動エネルギーであり、ポテンシャルエネルギーは、逆に系を不安定化することを意味する。つまり運動エネルギーに起因する力は両方の原子間の引力として働き、一方、ポテンシャルエネルギーに起因する力は斥力として働く。しかし、前者が後者よりも大きいためお互いの水素原子が近づく。したがって、運動エネルギーに起因する力が結合生成の主たる driving force となる。

原子間距離が近くなるとこの状況は逆転する。このときはポテンシャルエネルギーに起因する引力が、運動エネルギーに起因する斥力よりも強く、二つの原子が引き寄せられる。このように、これら 2 つの力は原子間距離により、引力から斥力あるいは斥力から引力へと変化し、平衡距離では、正確にそれらがつりあう。

以上の微分値を用いたエネルギー成分解析は Ruedenberg の解析を支持した結果を与えた。さらに、従来の期待値のみを用いたエネルギー成分解析は、分子内座標にそった反応経路解析を必要としたが、本研究の微分値を用いる解析法は、各分子間距離においてそれぞれの系の安定化の原因を直接得ることができる。さらに、ベクトル量である力の解析となるため、より化学的直感に訴えやすい形での解析が可能である。

以上の化学結合解析方法は容易に多原子分子系に拡張できる。多原子系での化学結合の生成による系の安定化の原因を調べるために、平衡構造における分子内座標に関するエネルギー成分の微分値を計算し、Table VI に示した。メタン、水およびエチレンを例として取り上げた。

Table VI 多原子分子における運動エネルギーの微分値

Molecule	R, θ Variable	$\partial\langle T \rangle / \partial R$ (hartree/Bohr, hartree/Rad)
CH ₄ (Methane)	R _{CH}	-0.72843
	θ_{HCH}	0.0
H ₂ O (Water)	R _{OH}	-1.02558
	θ_{HOH}	-0.11754
C ₂ H ₄ (Ethylene)	R _{CC}	-1.64669
	R _{CH}	-0.76332
	θ_{CCH}	-0.05328

All calculations have been carried out at the RHF/D95** level.

Table VI より全ての分子において、伸縮変数に関する運動エネルギーの微分値は負となる。このことから、平衡構造では、伸縮モードによる系の安定化にはポテンシャルエネルギーが寄与していることがわかる。

メタンでは角度に関する微分値がゼロである。これは、この全エネルギー E に関する bend

変型モードが T_d 点群の全対称表現に含まれていないためである。また、角度座標の摂動に基づく系の安定化は、微分値の符号によってどちらのエネルギー成分が寄与しているかを知ることができる。

微分値を用いたエネルギー成分解析は、多原子分子系における立体効果、共役効果、芳香族化合物の特異的安定性などの化学現象の理論解析に非常に有効な方法である。これらの実際の適用例については第 4.2 節以降で議論する。

4.1.5 実験値との比較: 化学結合の強さの指標

式 (91) および式 (92) は、2 原子分子の平衡構造では、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの微分値は、平衡核間距離と力の定数 (全エネルギーの核座標に関する二次微分) との積に等しくなることを示す。すなわち、それらの微分値は原子がどの程度強く結合するかを示す化学結合の 1 つの指標と考えることができる。⁹⁶⁾ これを調べるために、数種の 2 原子分子の平衡構造でのエネルギー成分の微分値を方法 1 と方法 2 で算出し、Table VII に示す。平衡核間距離では、ポテンシャルエネルギーの微分値は、正確に運動エネルギーの微分値と反符号で同じ値となるため、Table VII には運動エネルギーの微分値のみを示した。同時に、平衡核間距離 R_e と力の定数の積の実験値も示した。計算はすべて Dunning の double zeta[4s,2p]/(9s,5p) を用い、閉殻分子は RHF 法、開殻分子は UHF 法で行った。

わずかに方法 1 と方法 2 との値が異なるが、これはスケールされていない波動関数を用いたためである。フッ素分子を除き、計算値は実験値とよい一致を示す。このフッ素分子のずれは電子相関の効果によるものと考えられる。事実、フッ素分子に対しては HF 限界の波動関数でも正しい電子状態を与えず、結合エネルギーも満足な結果を与えないことが知られている。

Table V から，窒素分子のエネルギー微分値が最も大きい値をとることが読みとれるが，これは窒素分子が強固な三重結合を持つことに対応する．一方，リチウムの 2 量体は最も小さい値となり，Li-Li が長距離の弱い結合であることを示唆する．

この方法により，直接実験的に求めることが困難なエネルギー成分の微分値を実験的な力の定数と関連づけることにより，化学結合の強さの指標として用いることができる．

Table VII 方法 1、2 による運動エネルギー
の解析的微分値および力の定数

Molecule	$\partial\langle T \rangle / \partial R$ (hartree/Bohr)		Force Constant * R_e^{\S} (mdyn)		Exp. [†]
	方法 1	方法 2	方法 1	方法 2	
N ₂	-3.2611	-3.9720	26.87	32.72	25.18
O ₂	-2.3280	-2.6616	19.18	21.93	14.21
NO	-2.2851	-2.8242	18.83	23.27	18.36
CO	-2.7023	-3.2197	22.64	26.53	21.47
HF	-1.1384	-1.2618	9.38	10.40	8.86
F ₂	-1.5734	-1.4275	12.96	11.76	6.39
Li ₂	-0.0922	-0.0797	0.76	0.66	0.67
LiH	-0.2044	-0.2053	1.68	1.69	1.63

All calculations have been carried out at the R/UHF/D95** level.

[§] Re: Equilibrium distance

[†] Ref.97-99

4.1.6 4.1 節のまとめ

1. エネルギー成分の核座標に関する微分を解析的に算出する方法を二つ提案した.
2. 方法 1 はどのような波動関数に対しても, それぞれの波動関数の精度でのエネルギー成分の核座標微分を得ることができる. (General SCF, UHF, CI 波動関数)
3. 方法 2 は分子系の電子の virial 定理に基づくもので, 正確な波動関数および完全な変分波動関数のように virial 定理を満足するような波動関数の場合のみ, 正しい値を与える. ただし, スケールされた波動関数の場合は virial 定理を満たすが, scaling factor の核座標に関する微分を必要とする.
4. エネルギー成分の微分値の改良は分極関数の付加よりも, 変分変数の数, すなわち展開項数の数に大きく依存する.
5. エネルギー成分の微分値による化学結合解析は Rudenberg らの化学結合解析を支持し, 期待値だけでは困難な多原子分子系での化学結合や置換基効果の原因の解析にも有効である. さらに, 反応座標に関する計算を実行しなくても, その構造ごとにおける安定化の原因を知ることができる.
6. エネルギー成分の微分値は直接, 実験的に決定できる量ではないが, 2 原子分子の平衡構造の場合, 力の定数に比例するため, それらの実験値と比較することが可能であり, 化学結合の指標となる.

4.2 ZVP 上でのエネルギー成分解析

4.2.1 ZVP 上でのエネルギー成分の微分値

エネルギー成分の運動エネルギーおよびポテンシャルエネルギーの変化は第 4.1.4 節で述べたように化学結合の生成において重要な役割を示す。Rudenberg の化学結合解析のように結合間距離を反応座標にとる場合は、平衡構造（および遷移構造）以外の点では virial 項が存在する。そのために、 $\langle T \rangle, \langle V \rangle$ の平衡がくずれ、期待値のみを用いたエネルギー成分解析が可能であった。しかし、分子内角度座標を反応座標とする ZVP 上では、常にそれらの比が一定となるため、期待値による解析は不可能である。そこで、エネルギー成分の微分値を用いた解析法を提案し、エネルギー成分解析を一般的な反応座標上での解析に拡張する。

まず、ZVP 上での全エネルギー E の微分値とエネルギー成分の微分値の違いについて述べる。今、分子内座標 $\{R\}$ の中の 1 つである角度座標 θ を反応座標にとった場合の全エネルギーの変化を考えることにする。

$$E = E(\theta, \{R\}) \quad (102)$$

θ 以外の構造因子 $\{R_0\}$ は最適化されているものとする。 θ_0 における E を $E = E(\theta_0, R_0)$ とし、 θ に関する偏微分をとると、

$$\left[\frac{\partial E}{\partial \theta} \right]_{\theta=\theta_0} = \lim_{\Delta\theta \rightarrow 0} \frac{E(\theta_0 + \Delta\theta, R_0) - E(\theta_0, R_0)}{\Delta\theta} \quad (103)$$

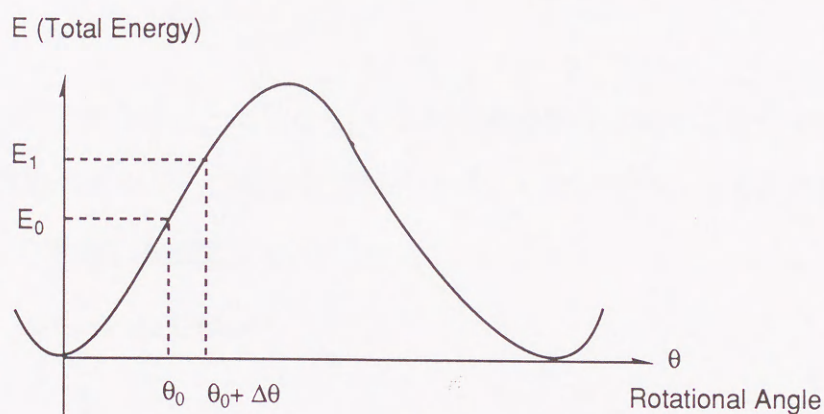
ここで、 θ 以外のすべての構造因子 $\{R_0\}$ は定数とみなす。また、同様に θ_0 における ZVP 上の E の反応経路に沿った全エネルギーの勾配 (gradient) を求める。 $\theta_0 + \Delta\theta$ において、 $\{R\}$ が最適化されて $\{R_1\}$ となったとすると、 $\{R\}$ は θ の関数として、ZVP に沿った勾配として、

$$\left[\frac{dE}{d\theta} \right]_{\theta=\theta_0} = \lim_{\Delta\theta \rightarrow 0} \frac{E(\theta_0 + \Delta\theta, R_1) - E(\theta_0, R_0)}{\Delta\theta}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\partial E}{\partial \theta} + \sum_i \frac{\partial E}{\partial R_i} \cdot \frac{\partial R_i}{\partial \theta} \\
&= \frac{\partial E}{\partial \theta}
\end{aligned} \tag{104}$$

を得る.

ここで、 θ 以外の構造因子が最適化されているので、 $\partial E/\partial R_i$ はすべてゼロであることを使った。したがって、ZVP 上での全エネルギーの勾配は、偏微分と等しくなる。



$$E = E(\theta, \{ \mathbf{R} \})$$

$$E_0 = E(\theta_0, \{ \mathbf{R}_0 \}), E_1 = E(\theta_0 + \Delta\theta, \{ \mathbf{R}_1 \})$$

$$\left[\frac{\partial E}{\partial \theta} \right]_{\theta=\theta_0} = \lim_{\Delta\theta \rightarrow 0} \frac{E(\theta_0 + \Delta\theta, \{ \mathbf{R}_0 \}) - E(\theta_0, \{ \mathbf{R}_0 \})}{\Delta\theta}$$

$$\left(\text{gradient along the energy-minimum path} \right)_{\text{as a function of } \theta} \bigg|_{\theta=\theta_0} = \lim_{\Delta\theta \rightarrow 0} \frac{E(\theta_0 + \Delta\theta, \{ \mathbf{R}_1 \}) - E(\theta_0, \{ \mathbf{R}_0 \})}{\Delta\theta}$$

Scheme 4 ZVP上での全エネルギーの変化

次に、エネルギー成分である運動エネルギーについても同様に、 θ_0 における偏微分を計算する。

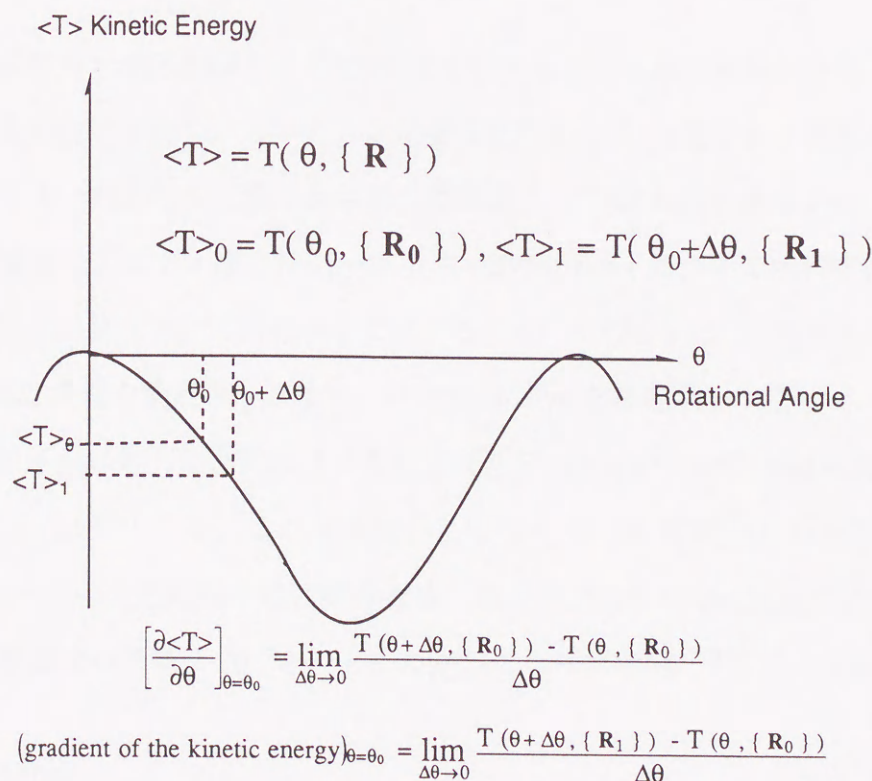
$$\left[\frac{\partial \langle T \rangle}{\partial \theta} \right]_{\theta=\theta_0} = \lim_{\Delta\theta \rightarrow 0} \frac{\langle T(\theta_0 + \Delta\theta, R_0) \rangle - \langle T(\theta_0, R_0) \rangle}{\Delta\theta} \quad (105)$$

また、ZVP に沿った θ_0 での運動エネルギーの勾配を求めると、

$$\begin{aligned} \left[\frac{d \langle T \rangle}{d\theta} \right]_{\theta=\theta_0} &= \lim_{\Delta\theta \rightarrow 0} \frac{\langle T(\theta_0 + \Delta\theta, R_1) \rangle - \langle T(\theta_0, R_0) \rangle}{\Delta\theta} \\ &= \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial \theta} + \sum_i \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial R_i} \cdot \frac{\partial R_i}{\partial \theta} \end{aligned} \quad (106)$$

を得る。

全エネルギー E の場合とは異なり、 θ 以外の構造因子に関する微分 $\partial \langle T \rangle / \partial R_i$ が残るため、ZVP 上の運動エネルギーの勾配と偏微分は等しくならない。全く同じ議論がポテンシャルエネルギーの場合にも成立する。



Scheme 5 ZVP上での運動エネルギーの変化

ZVP 上における virial 関係より、任意の θ に関して $\langle T \rangle = -E$ が成立するため、ZVP の経路に沿った $\langle T \rangle$ の勾配は必ず E の勾配と同じ絶対値を持ち、反符号である。しかし、この関係はそれぞれの偏微分の間には成立しない。

$$\frac{d\langle T \rangle}{d\theta} = -\frac{1}{2} \frac{d\langle V \rangle}{d\theta} = -\frac{dE}{d\theta} \quad (107)$$

この物理的意味は次の様に考えられる：偏微分は結合軸廻りの θ_0 における純粋な回転力であり、勾配は式 (106) の第 1 項である θ_0 での回転力と、第 2 項である θ の微小変化によって生ずる他の力との和となる。つまり、後者は、回転力の起源とその結果生ずる構造変化が混合された量である。したがって、回転力の原因を解析するためには、偏微分を用いて行われるべきである。結局、ZVP のようにエネルギー成分の比が常に一定の反応経路上でもエネルギー成分の核座標に関する偏微分を用いればエネルギー成分解析を行うことが可能である。

4.2.2 π 電子系と置換基の共役効果

分子内回転角を反応座標とする ZVP 上でのエネルギー成分解析の応用として、本節では最も簡単な共役化合物であるエチレン誘導体を取り上げ、 π 電子系と置換基の共役効果について考察する。例として、電子供与性の置換基として OH 基を持つ vinyl alcohol と、電子欠乏性置換基として CH 基を持つ一重項の vinylcarbene について解析を行った。

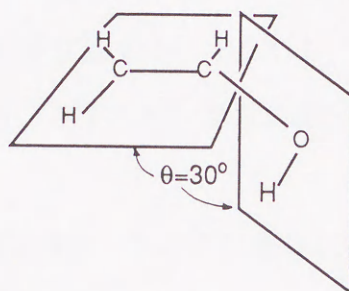
本節以降の計算はすべて閉殻分子に対する RHF 法で行った。基底系はスケールすることなしに virial 定理を満足させるため、ほぼ primitive な基底系を使用した。すなわち、CNO 原子には原子系に対して非常に良く変分された Huzinaga の well-tempered 基底系を縮約せずに $(14s, 5p, 3d)^{100}$ とし、また水素原子には $(8s)$ を $[5s]$ に短縮したもの¹⁰¹⁾を使用した。virial 比が一定の反応経路を取り扱うため、構造最適化には Schlegel の方法¹⁰²⁻¹⁰⁴⁾を用いた。構造最適化の域値は 10^{-7} a.u. としたが、これは標準値^{32,105)}の 1/100 である。

Vinyl alcohol

vinyl 基の平面から OH 基を回転させる回転角を反応座標とした ZVP を考える。Table

VIII に OH 基を平面状態から 30° 回転させたときの, $\langle T \rangle$ および E の ZVP に沿った勾配 (gradient) と偏微分の値を示した.

Table VIII ZVP上の点^aにおけるvinyl alcoholの
エネルギー成分の偏微分値および勾配^b



	Total Energy E	Kinetic Energy $\langle T \rangle$	Potential Energy $\langle V \rangle$
Energy (Hartree)	-152.953340	152.951500 (virial ratio 2.000012)	-305.904840
Gradient along ZVP (mHartree/Rad)	6.55	-6.66	13.1
Partial Derivative (mHartree/Rad)	6.52	29.2	-22.7

^a At the torsional angle, $\theta=30^\circ$, from the *cis* planar structure.

^b The Huzinaga's well-tempered Gaussian basis sets, (14s,9p,3d) for C and O atoms, [5s]/(8s) for hydrogen atoms were adopted.

このとき核座標間の coupling 項である $\{\partial R/\partial \theta\}$ を解析的に計算することは困難であるため、ZVP に沿った勾配については数値微分で求めた。また、Table IX には全エネルギー E と運動エネルギー $\langle T \rangle$ 、ポテンシャルエネルギー $\langle V \rangle$ を示したが、これらの間には virial 定理が成立しており、virial 比のずれは小数点以下 5 桁となり、非常に小さい。さらに、ZVP に沿った E および $\langle T \rangle$ の勾配は誤差範囲内でその絶対値が等しく、反符号となる。

一方、 $\langle T \rangle$ 、 $\langle V \rangle$ の偏微分値はそれぞれ、0.02922, -0.02270 であり、平面から OH 基を回転させた場合には $\langle T \rangle$ が抵抗することが示唆される。さらにこれらの結果は、 $\langle T \rangle$ と E の比が -1 で固定し、その勾配の絶対値が等しい ZVP 上でも、 $\partial \langle T \rangle / \partial \theta$ と $\partial E / \partial \theta$ の符号が一致する場合があることを立証する。すなわち、原子系と同じかたちの virial 定理が成立している反応経路上でも、エネルギー成分の微分値を用いることにより、エネルギー成分解析が可能となる。

次に、vinyl alcohol の平衡構造である平面構造から OH 基の H 原子の回転角 $\theta (0^\circ \sim 180^\circ)$ を反応座標とした ZVP を考える。Table IX に virial 比を示したが、 θ が 0 から 180 度の全域に渡ってほぼ同レベルで virial 比が一定に保たれる。

Table IX vinyl alcohol の C-O 結合回りの回転に関するエネルギー成分の微分値と Virial 比^a

θ^b	E	$\langle T \rangle$	$\langle V \rangle$	virial ratio	$\partial \langle T \rangle / \partial \theta$	$\partial \langle V \rangle / \partial \theta$	$\partial E / \partial \theta$
	(Hartree)				(milliHartree/Rad)		
0 (<i>cis</i>)	-152.955250	152.953414	-305.908664	2.000012	0.0	0.0	0.0
30	-152.953340	152.951500	-305.904840	2.000012	29.2	-22.7	6.5
60	-152.949828	152.948117	-305.897945	2.000011	26.9	-21.5	5.4
90	-152.948695	152.947116	-305.895811	2.000010	-7.6	6.5	-1.1
120	-152.950356	152.948909	-305.899265	2.000010	-34.5	30.2	-4.3
150	-152.952353	152.951198	-305.903551	2.000008	-29.5	26.7	-2.8
180 (<i>trans</i>)	-152.953060	152.952022	-305.905082	2.000007	0.0	0.0	0.0

^aThe Huzinaga's well-tempered Gaussian basis sets, (14s,9p,3d) for C and O atoms, [5s]/(8s) for hydrogen atoms were adopted.

^bIn degree.

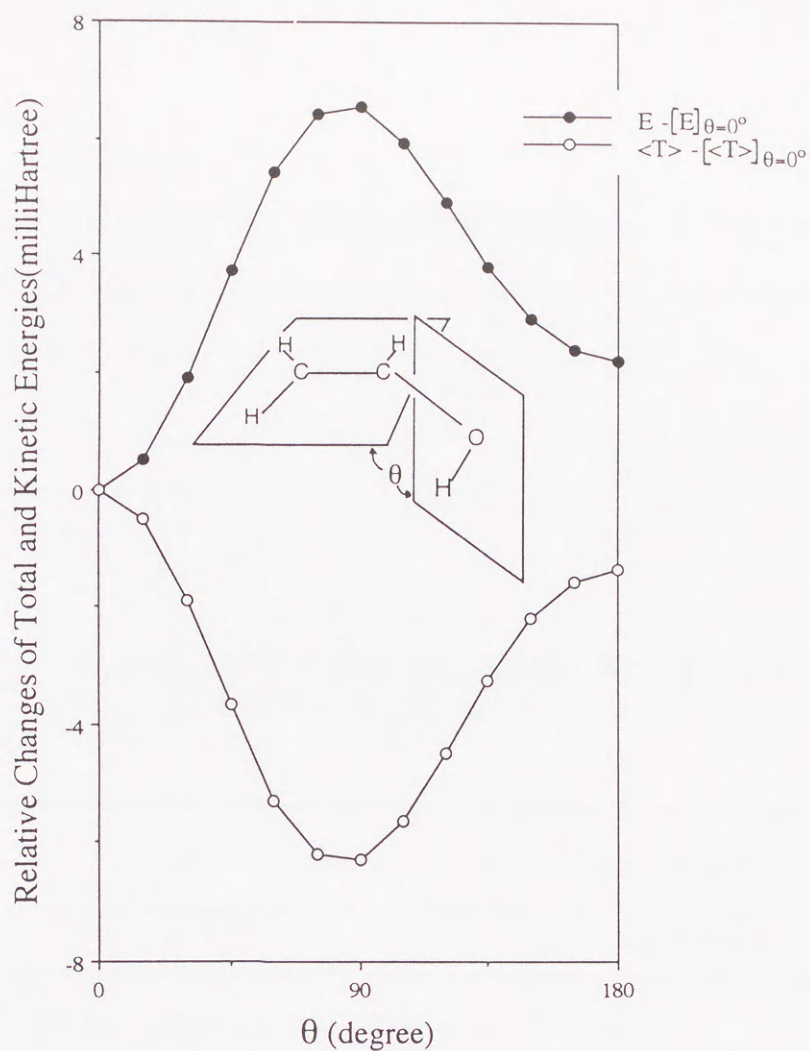


Figure 1 Vinyl alcoholにおけるエネルギー成分変化

また, Fig.1 は反応座標である回転角を横軸にとり, 全エネルギーと電子の運動エネルギーを換算して同時にプロットしたものである. これから, $E = -\langle T \rangle$ なる関係が ZVP 上で保持されることが良く理解できる. この, 反応経路上での $\langle T \rangle$, $\langle V \rangle$ の微分値を Table IX に示す. 反応経路上の各点での微分値は一定ではなく, 系の不安定さに伴って変化する. また, 全域で $\langle T \rangle$ と $\langle V \rangle$ の効果は逆になり, 共役の破れによる系の不安定化は $\langle T \rangle$ により引き起こされる. 言い替えれば, π 電子系と電子供与性の置換基との共役は, 置換基上の電子が π 電子系へ非局在化することによって, 孤立電子対の運動エネルギーが低下することが原因である. (運動エネルギー起源の共役)

Vinylcarbene

1 重項の vinylcarbene における CH 基の分子内回転を考える。この場合も vinyl alcohol の場合と同様に回転角の全域で virial 比が一定に保たれるため、E と $\langle T \rangle$ は反符号で同一の挙動を示す。(Table X, Fig.2)

Table X vinylcarbeneのC-C 結合回りの回転に関するエネルギー成分の微分値とVirial比^a

θ^b	E	$\langle T \rangle$	$\langle V \rangle$	virial ratio	$\partial \langle T \rangle / \partial \theta$	$\partial \langle V \rangle / \partial \theta$	$\partial E / \partial \theta$
	(Hartree)				(milliHartree/Rad)		
0 (<i>cis</i>)	-115.817097	115.814471	-231.631568	2.000023	0.0	0.0	0.0
30	-115.816601	115.814058	-231.630659	2.000022	-32.5	36.0	3.5
60	-115.811266	115.808778	-231.620044	2.000022	-11.8	28.3	16.5
90	-115.806924	115.804590	-231.611513	2.000020	-29.7	26.4	-3.3
120	-115.813900	115.811802	-231.625702	2.000018	33.1	-51.6	-18.5
150	-115.819390	115.817032	-231.636422	2.000020	53.1	-57.1	-4.0
180(<i>trans</i>)	-115.820129	115.817600	-231.637729	2.000022	0.0	0.0	0.0

^aThe Huzinaga's well-tempered Gaussian basis sets, (14s,9p,3d) for carbon atoms, [5s]/(8s) for hydrogen atoms were adopted.

^bIn degree.

しかし、この vinylcarbene の CH 基の回転では、 $\langle V \rangle$ が抵抗し、 $\langle T \rangle$ はその反対の傾向を示す。また、このとき $\langle T \rangle$ の ZVP 上での勾配と、偏微分値は同符号となるが、それらの絶対値には大きな差がある。この場合は、ポテンシャルエネルギーが電子欠乏性置換基と π 電子系の共役を支配する。すなわち、この共役は、 π 電子が空の CH 基の軌道に移動することが原因であり、この電子移動は炭素原子のポテンシャルエネルギーの低下を引き起こす。

このように、共役における系の安定化には、運動エネルギー起源の場合とポテンシャルエネルギー起源の場合があり、それぞれ、系の安定化を支配しているエネルギー成分は、置換基の電子供与性および電子欠乏性（もしくは電子吸引性）を量子化学的に表現したものである。

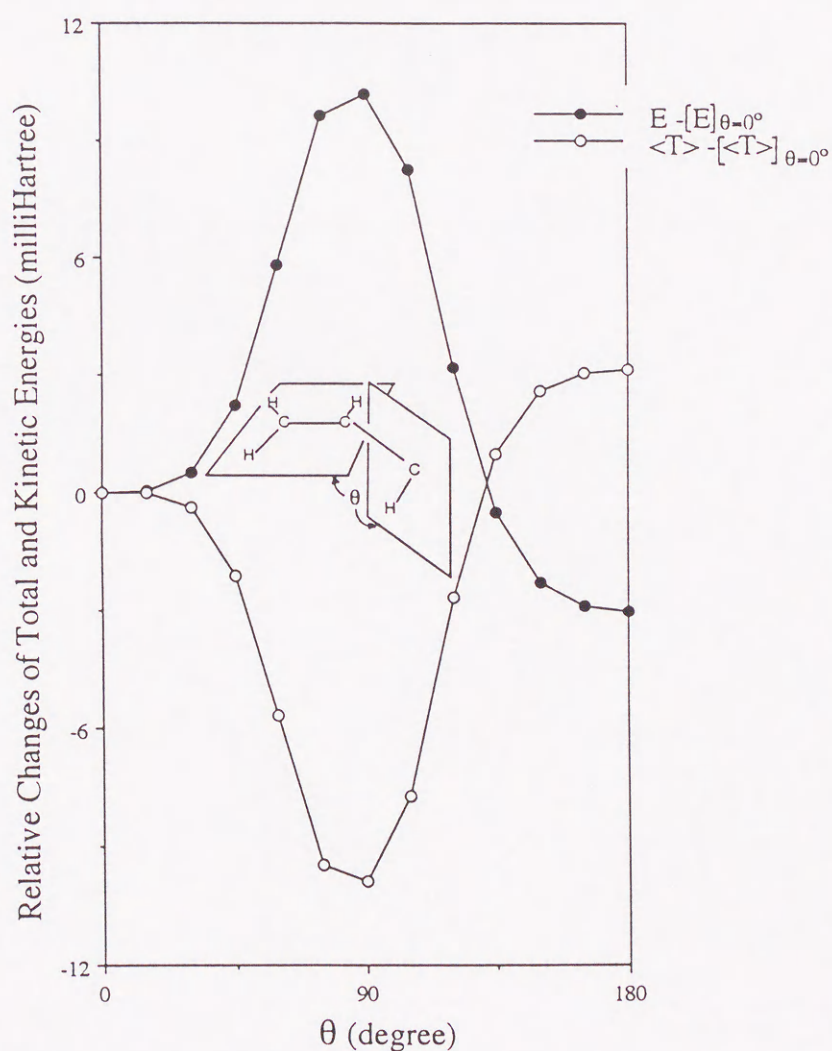


Figure 2 Vinylcarbeneにおけるエネルギー成分変化

4.2.3 4.2 節のまとめ

1. エネルギー成分と全エネルギーの比が一定の反応経路 (ZVP) 上でも, エネルギー成分の微分値を使うことにより, エネルギー成分解析が可能となった. これにより, エネルギー成分解析は一般的な反応座標上の解析に拡張された.
2. π 電子系に対する置換基の共役効果には運動エネルギー起源のものとポテンシャルエネルギー起源のものがある. この結果は, 置換基の電子的性質を量子化学の言葉で表したものであり, すでに行われている期待値を用いたエネルギー成分解析の結論と一致する.

4.3 分子内回転障壁における立体障害

空間的に広がった置換基を持つ有機化合物はもとの分子と比較すると、その立体構造と化学反応性に大きな変化がみられる。この現象は置換基と分子との非結合原子間相互作用に起因し、いわゆる立体効果とよばれる。¹⁰⁶⁾ 特に単結合軸廻りの内部回転を阻害する場合、あるいは反応中心の試薬の接近を阻害する場合は立体障害とよばれ、有機化学における最も基本的概念の一つであり、生物学的にも、タンパク質内のレセプターの構造等において重要な因子の一つである。しかし、有機化学的には、立体障害の有無を判定するには、置換基のファンデルワールス半径の重なりで判断する程度である。

本研究では、分子内回転座標上でのエネルギー成分解析の応用として、この立体障害の原因を定量的に解析した。

4.3.1 エタンにおける立体障害

立体障害の最も単純な例として、メチル基が2つ単結合したエタン分子について考える。エタン分子はそのC-C単結合まわりに回転自由度を持ち、立体異性体として安定な非重なり型(staggered型)と、不安定な重なり型(eclipsed型)があることが知られている。

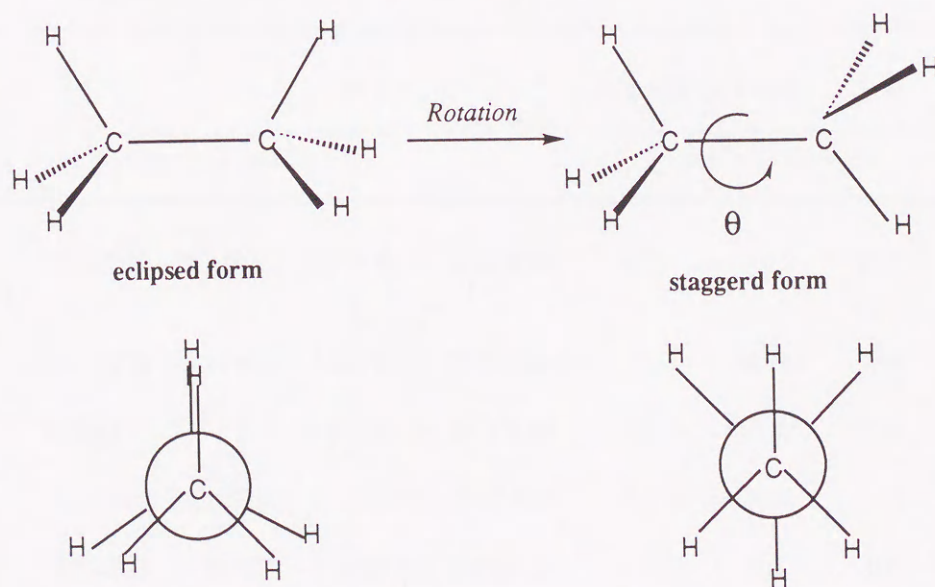


Figure 3 エタンの立体構造変化

これらの間のエネルギー差は理論計算などにより約 3kcal/mol と見積もられており、化学的には異なるメチル基中の水素原子間の反発であると考えられてきた。

いま、エタン分子の C-C 回転角 (θ) を反応座標にとり、 $\theta = 0^\circ$ のときが eclipsed 型、 $\theta = 60^\circ$ のときが staggered 型とする。Fig.3 および Table XI から分子内回転座標に関して、ほぼ virial 比が一定であることがわかる。しかし、この反応座標系における電子の運動エネルギーおよびポテンシャルエネルギーの回転角に関する解析的微分値をみると、分子内回転によって eclipsed 型から staggered 型へ構造変化するのにつれて全エネルギーが安定化し、 $\partial E/\partial\theta$ が負の値へ変化するとき、運動エネルギーの微分値が同様に負の値へ変化することが読み取れる。逆に安定な staggered 型からさらに回転を続け、系が不安定となる方向では、全エネルギーの微分値とともに運動エネルギーの微分値も正の値をとり、回転に対して $\langle T \rangle$ が抵抗する。

このことは、メチル基の回転による立体障害の原因は、運動エネルギーによる力、すなわち電子の運動範囲の束縛であることを示しており、核間あるいは電子間の静電的反発でないという興味深い結果となる。この静電的でない電子の運動範囲の束縛は、電子に関する Pauli の原理や波動関数の重ね合わせの原理と関連した純粋な量子力学的効果である。¹⁰⁷⁻¹⁰⁹⁾

Table XI Ethaneの分子内回転におけるエネルギー成分およびその微分値

Rotational Angle (degree)	E	$\langle T \rangle$ (Hartree)	$\langle V \rangle$	virial ratio	$\partial\langle T \rangle/\partial\theta$	$\partial\langle V \rangle/\partial\theta$	$\partial E/\partial\theta$
					(milliHartree/Rad)		
0.0 (eclipsed)	-79.249394	79.248617	-158.498028	2.0000098	0.0	0.0	0.0
15.0	-79.250178	79.249416	-158.499587	2.0000096	-16.27	10.69	-5.59
30.0	-79.251973	79.251194	-158.503159	2.0000098	-21.17	13.82	-7.36
45.0	-79.253655	79.252796	-158.506485	2.0000108	-13.96	9.06	-4.90
60.0 (staggered)	-79.254323	79.253379	-158.507702	2.0000119	0.0	0.0	0.0

We adopted the Huzinaga's well-tempered basis set.

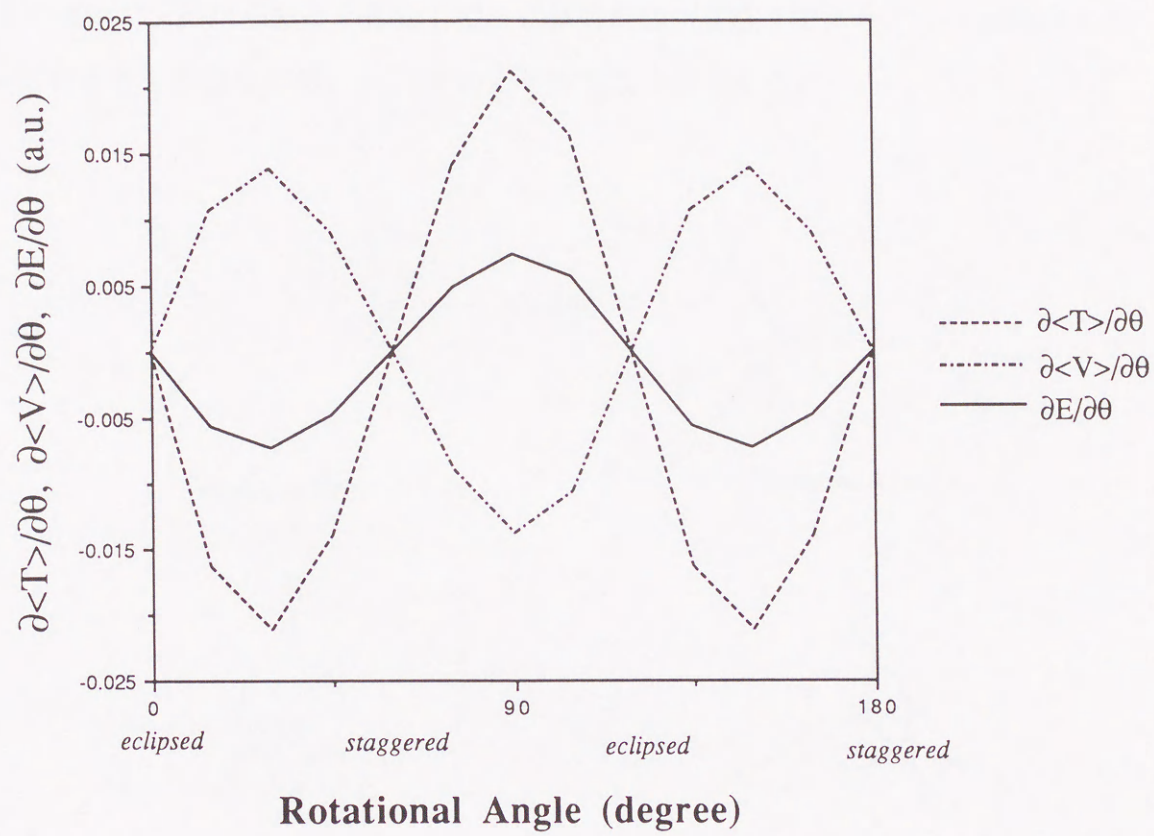


Figure 4 エタンにおけるエネルギー成分変化

4.3.2 メチルアミンにおける立体障害

本節では、エタンの回転障壁と同様に、単結合軸廻りに孤立電子対による回転障壁を持つメチルアミン分子を取り扱う。メチルアミンはメチル基の炭素原子とアミノ基の窒素原子間の C-N 単結合廻りに回転自由度を持ち、メチル基と N 原子上の孤立電子対との立体配置の違いで、重なり型と非重なり型の立体異性体が存在する。今、C-N 回転角を θ とし、 $\theta = 0^\circ$ のときを非重なり型、 $\theta = 60^\circ$ のときを重なり型とする。

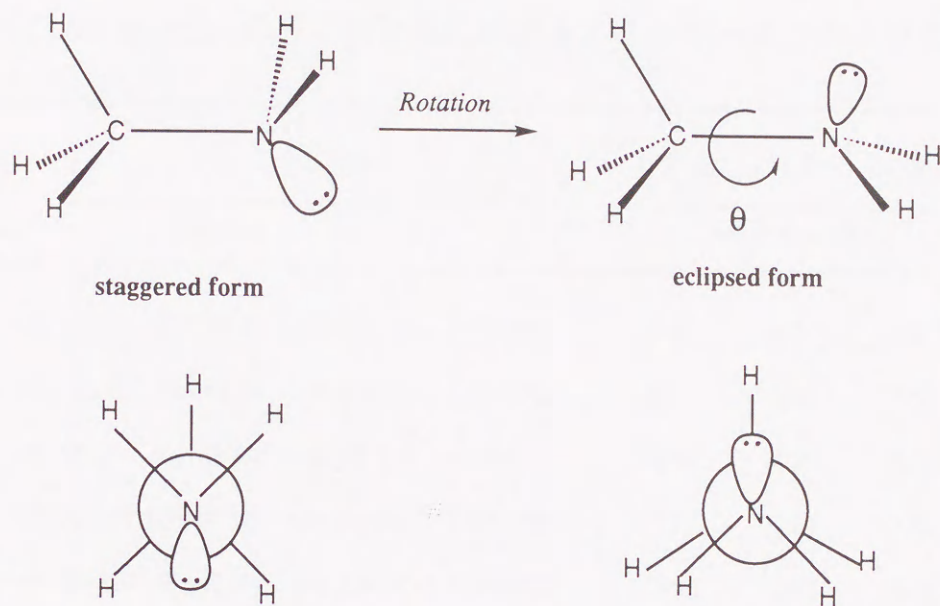


Figure 5 メチルアミンの立体構造変化

エタンの場合と同様に、分子内回転に際して virial 比はほぼ一定に保たれる。安定な比重なり型から θ を順次大きくすると、回転に対する全エネルギーの微分値は正の値をとり増加する。それに伴い、運動エネルギーの微分値も増加していくが、一方、ポテンシャルエネルギーの微分値は負の値となる。すなわち、この場合も立体障害で系が不安定化し、 θ が大きくなるにつれ、運動エネルギーが回転に対して抵抗する。逆に、 $\theta = 60^\circ$ の重なり型をこえ、系が安定になるにつれ、運動エネルギーの微分値は負の値をとり、絶対値が増加する。

結局，孤立電子対を含む立体障害の場合も，エタンの場合と同様に回転に際して，運動エネルギーがその原因となる．

Table XII Methylamineの分子内回転におけるエネルギー成分およびその微分値

Rotational Angle (degree)	E	$\langle T \rangle$	$\langle V \rangle$	virial ratio	$\partial \langle T \rangle / \partial \theta$	$\partial \langle V \rangle / \partial \theta$	$\partial E / \partial \theta$
	(Hartree)				(milliHartree/Rad)		
0.0	-95.249961	95.250534	-190.500495	1.9999940	0.0	0.0	0.0
15.0	-95.249487	95.250099	-190.499586	1.9999936	6.92	-3.47	3.45
30.0	-95.248314	95.249001	-190.497315	1.9999928	10.09	-4.99	5.09
45.0	-95.247069	95.247798	-190.494868	1.9999923	7.71	-3.79	3.92
60.0	-95.246726	95.247471	-190.494197	1.9999922	-5.38	2.65	-2.72
75.0	-95.246965	95.247710	-190.494676	1.9999922	-7.30	3.61	-3.69
90.0	-95.248198	95.248898	-190.497097	1.9999926	-10.31	5.11	-5.20
105.0	-95.249415	95.250032	-190.499447	1.9999935	-7.23	3.56	-3.66
120.0	-95.249961	95.250534	-190.500495	1.9999940	0.0	0.0	0.0

We adopted the Huzinaga's well-tempered basis set.

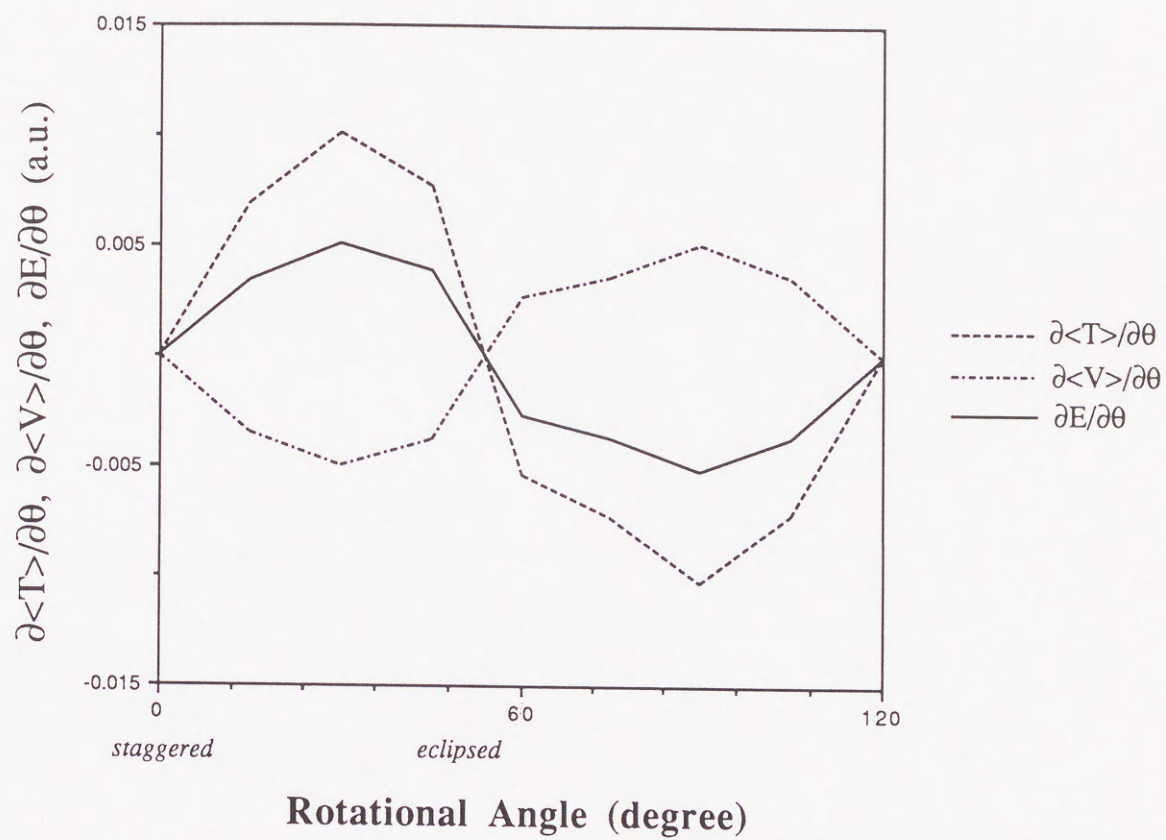


Figure 6 メチルアミンにおけるエネルギー成分変化

4.3.3 4.3 節のまとめ

分子内回転における回転障壁は静電的な反発ではなく、電子の運動範囲の束縛が第一原因である。

5 謝辞

本研究にあたり，終始懇篤なる御指導と御鞭撻を賜りました星薬科大学市川紘助教授に
謹んで感謝の意を表します。

本研究の遂行に御協力御助言を頂きました分子科学研究所諸熊奎治教授，立教大学理学
部長村吉洋教授に深く感謝致します。

また本論文提出の機会を与えて頂き，御校閲を賜りました東北大学理学部安積徹教授に
深く感謝致します。

参考文献

- 1) 青野茂行, 中島威, 西本吉助, 細矢治夫 共編 量子化学最前線 化学同人 1985
- 2) T.L.Allen and H.Shull, *J.Chem.Phys.*, **35**, 1644 (1961)
- 3) R.M.Pitzer and W.N.Lipscomb, *J.Chem.Phys.*, **39**, 1995 (1963)
- 4) L.Perdersen and K.Morokuma, *J.Chem.Phys.*, **46**, 3941 (1967)
- 5) J.S.Winn, *J.Chem.Phys.*, **74**, 608 (1981)
- 6) R.M.Pitzer and W.Lipscomb, *J.Chem.Phys.*, **39**, 1995 (1963)
- 7) B.J.Laurenzi, *Thoer.Chim.Acta*, **13**, 106 (1969)
- 8) R.F.W.Bader, P.M.Beddall, and Peslak, Jr., *J.Chem.Phys.*, **58**, 557 (1973)
- 9) R.G.Parr and S.R.Gadre, *J.Chem.Phys.*, **72**, 3669 (1980)
- 10) C.Edmiston and K.Ruedenberg, *J.Phys.Chem.*, **68**, 1628, 1654, 1676 (1964)
- 11) K.Ruedenberg, *Rev.Mod.Phys.*, **34**, 326 (1962)
- 12) M.J.Feinberg, K.Ruedenberg, and E.L.Mehler, in *Advances in Quantum Chemistry*, edited by P.O.Löwdin (Academic Press News York, 1970), Vol.5, p.27
- 13) M.J.Feinberg and K.Ruedenberg, *J.Chem.Phys.*, **54**, 1495 (1971)
- 14) J.S.Winn, *J.Chem.Phys.*, **74**, 608 (1981)
- 15) J.R.Murdoch and D.E.Magnoli, *J.Chem.Phys.*, **77**, 4558 (1982)
- 16) S.K.Ghosh, *J.Chem.Phys.*, **87**, 3513 (1987)
- 17) J.P.Colpa and R.E.Brown, *J.Chem.Phys.*, **68**, 4248 (1978)

- 18) R.J.Boyd, *Nature*, **310**, 480 (1984)
- 19) P.J.Reynolds, M.Dupis, and W.A.Lester, Jr., *J.Chem.Phys.*, **82**, 1983 (1985)
- 20) K.V.Darvesh and R.J.Boyd, *J.Chem.Phys.*, **87**, 5329, (1987)
- 21) K.V.Darvesh and R.J.Boyd, *J.Chem.Phys.*, **90**, 5638 (1990)
- 22) R.J.Boyd, K.V.Darvesh, and P.D.Fricker, *J.Chem.Phys.*, **94**, 8083 (1991)
- 23) J.Wang and R.J.Boyd, *J.Chem.Phys.*, **96**, 1232 (1992)
- 24) H.Ichikawa, Y.Ebisawa, and A.Shigihara, *J.Phys.Chem.*, **92**, 1440 (1988)
- 25) H.Ichikawa, J.Aihara, and S.Daehne, *Bull.Soc.Chem.Jpn.*, **62**, 2798 (1989)
- 26) H.Ichikawa, Y.Ebisawa, and K.Sameshima, *Bull.Soc.Chem.Jpn.*, **61**, 59 (1988)
- 27) H.Ichikawa and K.Sameshima, *J.Phys.Org.Chem.*, **3**, 587 (1990)
- 28) C.S.Ewig, *J.Chem.Phys.*, **92**, 6620 (1990)
- 29) I.Roeggen, *Int.J.Quant.Chem.*, **40**, 149 (1991)
- 30) G.Chalasinski, S.Cybulski, M.Szczesniak, and S.Scheiner, *J.Chem.Phys.*, **91**, 7809 (1990)
- 31) G.Chalasinski, M.Szczesniak, and B.T.-Kukawska, *J.Chem.Phys.*, **94**, 6677 (1991)
- 32) H.Ichikawa, K.Sameshima, and Y.Ebisawa, *Bull.Soc.Chem.Jpn.*, **59**, 2729 (1986)
- 33) I.N.Levine, *Quantum Chemistry*, 3rd ed. (Allyn and Bacon, Boston, 1983), p.383
- 34) J.O.Hirshfelder, *J.Chem.Phys.*, **36**, 941 (1962)
- 35) A.C.Hurley, *J.Chem.Phys.*, **37**, 449 (1962)
- 36) B.Nelander, *J.Chem.Phys.*, **55**, 2949 (1971)

- 37) B.J.Laurenzi and D.D.Fitts, *J.Chem.Phys.*, **43**, 317 (1965)
- 38) J.C.Slater, *J.Chem.Phys.*, **1**, 687 (1933)
- 39) R.G.Parr and J.E.Brown, *J.Chem.Phys.*, **49**, 4849 (1968)
- 40) B.Nelander, *J.Chem.Phys.*, **51**, 469 (1969)
- 41) S.Srebrenik and R.Messer, *J.Chem.Phys.*, **63**, 2768 (1975)
- 42) S.C.Wang, *Phys.Rev.*, **31**, 579 (1928)
- 43) N.Rosen, *Phys.Rev.*, **38**, 2099 (1931)
- 44) P.O.Löwdin, *J.Mol.Spectrosc.*, **3**, 46 (1959)
- 45) T.Koga and H.Kobayashi, *J.Chem.Phys.*, **82**, 1437 (1985)
- 46) K.Fukui, *Acc.Chem.Res.*, **14**, 363 (1981)
- 47) K.Ishida, K.Morokuma, and A.Komornicki, *J.Chem.Phys.*, **66**, 2153 (1977)
- 48) K.Muller and L.D.Brown, *Theor.Chim.Acta*, **53**, 75 (1979)
- 49) M.Page and J.W.Mover, *J.Chem.Phys.*, **88**, 922 (1988)
- 50) B.C.Garrett, M.J.Redmom, R.Steckler, D.G.Truhlar, K.K.Baldrige, D.Bartol, M.W.Schmidt, and M.S.Gordon, *J.Phys.Chem.*, **92**, 118 (1988)
- 51) R.F.Nalewajski, *Int.J.Quant.Chem.*, **12**, 87 (1978)
- 52) R.F.Nalewajski, *Chem.Phys.*, **50**, 127 (1980)
- 53) R.F.Nalewajski, *J.Phys.Chem.*, **82**, 1439 (1978)
- 54) H.Kobayashi and T.Koga, *Theor.Chim.Acta*, **67**, 1 (1985)
- 55) R.F.Nalewajski, *Int.J.Quant.Chem.*, **14**, 483, (1980)

- 56) T.Koga, *J.Chem.Phys.*, **93**, 5856, (1990)
- 57) T.Koga, *J.Chem.Phys.*, **94**, 3805 (1991)
- 58) T.Koga, *Phys.Rev.A*, **42**, 3763 (1990)
- 59) H.Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Deuticke, Leipzig, 1937), p.285
- 60) R.P.Feynman, *Phys.Rev.*, **56**, 340 (1939)
- 61) A.C.Hurley, in *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology*, edited by P.O.Löwdin, B.Pullman, Academic Press, New York 1964), p.161
- 62) A.C.Hurley, *Proc.Roy.Soc.Ser.A*, **226**, 170 (1954)
- 63) G.G.Hall, *Phil.Mag.*, **6**, 249 (1961)
- 64) A.A.Frost and P.G.Lykos, *J.Chem.Phys.*, **25**, 1299 (1956)
- 65) P.Habitz and C.Vostava, *J.Chem.Phys.*, **72**, 5532 (1980)
- 66) W.L.Clinton, *J.Chem.Phys.*, **33**, 1603 (1962)
- 67) H.Nakatsuji, *J.Am.Chem.Soc.*, **95**, 345, 354 (1973)
- 68) R.F.Bader and W.H.Henneker, *J.Am.Chem.Soc.*, **88**, 280 (1966)
- 69) H.Nakatsuji, K.Kanda, and T.Yonezawa, *Chem.Phys.Lett.*, **75**, 340 (1980)
- 70) H.Nakatsuji *J.Chem.Phys.*, **77**, 1961 (1982)
- 71) H.Nakatsuji, K.Kanda, M.Hada, and T.Yonezawa, *J.Chem.Phys.*, **77**, 3109 (1982)
- 72) P.Pulay, *Modern Theoretical Chemistry*, edited by H.F.Schaefer III(Plenum, New York, 1977) Vol.4, Chap.4

- 73) P.Pulay, *Ab-Initio Methods in Quantum Chemistry II*, edited by K.P.Lawley (Wiley, New York, 1987) p241
- 74) P.Pulay, *Mol.Phys.* **17**, 197 (1969)
- 75) Y.Yamaguchi, M.Frisch, J.Gaw, and H.F.Schaefer III, *J.Chem.Phys.*, **84**, 2262 (1986)
- 76) J.A.Pople, R.Krishnan, H.B.Schlegel, and J.S.Binkley, *Int.J.Quantum Chem.*, **13**, 225 (1979)
- 77) J.Gerratt, I.M.Mills, *J.Chem.Phys.*, **49**, 1719 (1968)
- 78) J.A.Pople, R.K.Nesbet, *J.Chem.Soc.*, 571 (1964)
- 79) Y.Osamura, Y.Yamaguchi, and H.F.Schaefer *Theor.Chim.Acta*, **72**, 71, 93 (1985)
- 80) Y.Osamura, *Theor.Chim.Acta*, **76**, 113 (1989)
- 81) Gaussian 90 and 92 M.J.Frish, G.W.Trucks, M.H.-Gordon, P.M.W.Gill, M.W.Wong, J.B.Foresman, B.G.Johnson, H.B.Schlegel, M.A.Robb, E.S.Replogle, R.Gomperts, J.L.Andres, K.Raghavachari, J.S.Binkley, C.Gonzalez, R.L.Martin, D.J.Fox, D.J.Defrees, J.Baker, J.J.P.Stewart, and J.A.Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992
- 82) GAMESS, M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, J.H.Jensen, S.Koseki, M.S.Gordon, K.A.Nguyen, T.L.Windus, S.T.Elbert, *QCPE Bull.*, **10**, 52 (1990)
- 83) W.J.Hehre, R.F.Stewart, and J.A.Pople, *J.Chem.Phys.*, **51**, 2657 (1969)
- 84) H.Tatewaki, S.Huzinaga, *J.Comput.Chem.*, **3**, 205 (1980)
- 85) R.Ditchfield, W.J.Hehre, and J.A.Pople, *J.Chem.Phys.*, **54**, 724 (1971)
- 86) S.Huzinaga, *J.Chem.Phys.*, **42**, 1293 (1965)

- 87) T.H.Dunning, Jr., *J.Chem.Phys.*, **53**, 2823 (1970)
- 88) T.H.Dunning, Jr. and P.J.Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, edited by H.F.Schaefer III, (Plenum, New York, 1977), Vol.4, Chap.1
- 89) R.Krishnan, J.S.Binkley, R.Seeger, and J.A.Pople, *J.Chem.Phys.*, **72**, 650 (1980)
- 90) F.B.Van Duijneveldt, *Gaussian Basis Sets for the Atoms H-Ne for Use in Molecular Calculations*, IBM J.Res.Dev., 945 (1971)
- 91) T.H.Dunning, Jr., *J.Chem.Phys.*, **90**, 1007 (1989)
- 92) D.E.Magnoli and J.R.Murdoch, *Int.J.Quantum Chem.*, **22**, 1249 (1982)
- 93) K.Hirao and K.Mogi, *J.Comput.Chem.*, **13**, 457 (1992)
- 94) A.Takahashi, T.Miyazaki, *Bull.Soc.Chem.Jpn.*, **63**, 3010 (1990)
- 95) K.Hashimoto and Y.Osamura, *Chem.Phys.Lett.*, **164**, 353 (1989)
- 96) Piccitto, R.Pucci, N.H.March, and A.Grassi, *Int.J.Quantum Chem.*, **36**, 525 (1989)
- 97) D.Steele and E.R.Lippincott, *J.Chem.Phys.*, **35**, 2065 (1961)
- 98) A.C.Wahl, *J.Chem.Phys.*, **41**, 2600 (1964)
- 99) G.Das and A.C.Wahl, *J.Chem.Phys.*, **44**, 87 (1961)
- 100) S.Huzinaga, M.Klobukowski, and H.Tatewaki, *Can.J.Chem.*, **63**, 1812 (1985)
- 101) R.Poirier, R.Kari, and I.G.Csizmadia, *handbook of gaussian basis sets*, Elsevier, Amsterdam, 1985
- 102) H.B.Schlegel, *Theor.Chim.Acta*, **83**, 15 (1992)
- 103) H.B.Schlegel, *J.Comput.Chem.*, **3**, 214 (1982)

- 104) H.B.Schlegel in *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry I*, edited by K.P.Lawley (Wiley, New York 1987)
- 105) C.Ravimohan and M.S.Gopinathan, *Theor.Chim.Acta*, **67**, 199 (1985)
- 106) M.S.Newman, *Steric Effects in Organic Chemistry*, Ed. John Wiley, New York, 1956.
- 107) P. A. Christiansen, W. E. Palke, *J. Chem. Phys.*, **67**, 57 (1977).
- 108) R. M. Pitzer, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 207 (1983).
- 109) J. P. Lowe, *Science*, **179**, 527 (1973).

